



HAL
open science

Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon

Duc Huy Dang

► **To cite this version:**

Duc Huy Dang. Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon. Autre. Université de Toulon, 2014. Français. NNT : 2014TOUL0008 . tel-01132547

HAL Id: tel-01132547

<https://theses.hal.science/tel-01132547>

Submitted on 17 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.

ÉCOLE DOCTORALE 548 Mer et Sciences

Equipe CAPTE-Laboratoire PROTEE

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Toulon

Discipline : Chimie de l'Environnement

Spécialité : Géosciences de l'Environnement

Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon

présentée et soutenue publiquement le 10 octobre 2014 par

Duc Huy DANG

Membres du jury :

Mme Françoise Elbaz-Poulichet, Directrice de recherche, <i>Université de Montpellier 2</i>	Rapporteur
M. Gabriel Billon, Professeur, <i>Université de Lille 1</i>	Rapporteur
M. Dario Omanović, Senior reseacher, <i>Ruder Bošković Institute, Croatia</i>	Examineur
M. Olivier Radakovitch, Maître de conférences-HDR, <i>Université d'Aix-Marseille</i>	Examineur
M. Jörg Schäfer, Professeur, <i>Université de Bordeaux</i>	Examineur
M. Jean-Ulrich Mullot, Pharmacien en chef, <i>LASEM Toulon</i>	Invité
Mme Véronique Lenoble, Maître de conférences, <i>Université de Toulon</i>	Co-encadrante
M. Cédric Garnier, Maître de conférences-HDR, <i>Université de Toulon</i>	Co-directeur
M. Stéphane Mounier, Maître de conférences-HDR, <i>Université de Toulon</i>	Co-directeur

Cette page a été laissée intentionnellement blanche

Cette page a été laissée intentionnellement blanche

DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE ET MECANISMES DE TRANSFERTS DES
METAUX/METALLOÏDES DANS UN ECOSYSTEME CONTAMINE : LA RADE DE TOULON

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire PROcessus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement (PROTEE), à l'équipe Chimie Analytique et Processus de Transfert dans l'Environnement (CAPTE) de l'Université de Toulon entre le 1^{er} Octobre 2011 au 30 Septembre 2014 et a été financé à 100 % par le contrat doctoral (bourse ministérielle).
Le fonctionnement de la thèse a été soutenu par TPM et MERMEX-C3A.

**DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE ET MECANISMES DE TRANSFERTS DES
METAUX/METALLOÏDES DANS UN ECOSYSTEME CONTAMINE : LA RADE DE TOULON**

Les écosystèmes côtiers méditerranéens sont soumis à de multiples sources de contamination (activités agricoles, industrielles et touristiques) impactant à des degrés divers les compartiments environnementaux (colonne d'eau, sédiments, biota, ...). En particulier, des études précédentes ont démontré que les sédiments de la Rade de Toulon présentent un niveau de multi-contamination très important, qui pourrait avoir des conséquences non-négligeables sur l'écosystème côtier, ce qui nécessite la réalisation de différentes études complémentaires visant à mieux comprendre les processus régissant le transfert potentiel des polluants vers le milieu environnant. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse consistent à étudier les processus contrôlant la dynamique des polluants inorganiques dans la colonne sédimentaire et à l'interface eau/sédiment et à évaluer leur remobilisation potentielle vers la colonne d'eau. Trois modes principaux de dispersion peuvent conduire à une remobilisation des contaminants: (1) la diagenèse précoce mobilisant des éléments nutritifs et des éléments traces métalliques et métalloïdes, (2) la remobilisation des contaminants lors de remises en suspension sédimentaire, et (3) le flux diffusif à l'interface eau/sédiment en lien avec la mobilité des contaminants dans la colonne sédimentaire. Pour atteindre ces objectifs, ce projet de thèse combine des approches in-situ (carottage d'interface, extraction de l'eau interstitielle, traitement/analyse des eaux interstitielles et des fractions solides, ...), des expériences en laboratoire (suivi cinétique de la remobilisation des contaminants lors des mélanges eau/sédiment, extractions séquentielles...), des outils de modélisation (calcul de la spéciation chimique, simulation de la partition dissous/particulaire, simulation des profils sédimentaires, réactivité de la matière organique, ...) ainsi que le traçage des sources de contamination et de leur transfert entre différents compartiments environnements à l'aide des isotopes stables du Pb. Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec le LASEM et avec la contribution de différents partenaires (EPOC/Université de Bordeaux, Ruđer Bošković Institut/Croatie, CAM/Université de Lausanne/Suisse, IFREMER, IRSN, ...).

Mots-clés : rade de Toulon, dynamique sédimentaire, processus de transfert, diagenèse précoce, éléments traces métalliques et métalloïdes, matière organique.

**SEDIMENTARY DYNAMICS AND TRANSFER MECHANISMS OF METALS/METALLOIDS
WITHIN A CONTAMINATED ECOSYSTEM: TOULON BAY**

Mediterranean coastal ecosystems are exposed to several contamination sources (agricultural, industrial and touristic activities) impacting the environmental compartments (water column, sediment, biota ...) at various scales. Some previous studies showed, in particular, that the sediments of Toulon Bay present important contents of several contaminants, which may have non-negligible impacts on the coastal ecosystem, and which require further studies to better understand the processes governing the potential pollutants transfer to the surrounding environment. In this context, the objectives of this PhD are to study the processes controlling the inorganic pollutants dynamic in the sediment column and at the sediment/water interface and to assess their potential remobilization to the water column. Three main modes of dispersion can lead to contaminants remobilization : (1) the early diagenesis mobilizing nutrients, trace metals and metalloids, (2) the contaminants remobilization during sediment resuspension events, and (3) the diffusive flux from the sediment/water interface due to the sedimentary mobility of contaminants. To achieve its goals, this PhD project combines in-situ approaches (interface coring, extraction, treatment and analysis of porewater and solid fractions, ...), laboratory experiments (kinetic monitoring of contaminants remobilization during sediment resuspension, sequential extractions, ...), modeling tools (chemical speciation calculation, dissolved/particulate partition simulation, depth profiles simulation, organic matter reactivity, ...) and contamination sources tracking and transfer between various environmental compartments using Pb stable isotopes. These studies were performed in close cooperation with the LASEM and with the contribution of different partners (EPOC/University of Bordeaux, Ruđer Bošković Institute/Croatia, CAM/University of Lausanne/Suisse, IFREMER, IRSN, ...).

Keywords : Toulon Bay, sedimentary dynamics, transfer process, early diagenesis, metallic and metalloid trace elements, organic matter.



Le moment tant redouté est enfin arrivé !! Le moment où on commence à rédiger ses remerciements, c'est aussi là où on se rend compte que sa thèse arrive à la fin... Ces trois belles années sont passées et j'ai appréhendé le long de cette thèse à ce moment même, où ces mots sont rédigés subconsciemment.

Naturellement, je ne serais pas là sans ma directrice et mes directeurs de thèse, dans tous les sens de la phrase. Je leur remercie de la confiance, de la compréhension et de l'encouragement qui font d'eux d'excellents chefs. Dans le travail, c'est Véronique Lenoble qui m'a initié à un projet de recherche. Je suis reconnaissant de son accompagnement, son soutien, de sa présence et ses connaissances dès mes premiers pas du jeune stagiaire au pas palpiiiiiitant du « vieux » thésard. Le long de ce travail, j'ai pu apprendre tellement des choses de Cédric Garnier, notamment de la rigueur et de son sens aigu de la recherche, de la science et de la manière de faire de la science. Je dois également à Stéphane Mounier le sens d'autocritique et le recul à travers des discussions, sur la science ou sur n'importe quel SUJET. En plus de la science, oui, je n'ai pas appris que de la science, j'ai pu profiter des moments d'amitiés, des moments familiaux, des moments inoubliables. Je pense à multitude de repas chez les Garnier, au séjour parmi des Lenoble, sur la route de l'Italie et de la Suisse... où j'ai appris à goûter au bon Vin, bons petits plats (Oui, on ne parle pas des Garnier sans parler du vin), où ai-je me suis senti bien, intégré et en famille. Je leur remercie du bon cœur et de belles personnalités qu'ils sont. Un petit coucou à Simon et à Jeanne, pour leur partage des jouets, des livres et des bisous =). Je pense également aux Mounier, chez qui ai-je me suis incrusté des samedis midi et des soirées, chez qui j'ai discuté longuement et surpassé des moments forts. Je pense à Sophie pour la simplicité, la sociabilité et le beau personnage qu'elle est. Je pense à ses livres et ses histoires qu'elle est toujours prête à discuter et échanger. Je pense à Jojo et Lili, toujours très geeks mais prêts à toute discussion. Je pense à Steph pour des samedis de travail

isolé => chez qui j'ai trouvé une belle personnalité, de qui j'ai appris à relativiser, à accepter des différences.

Ensuite, je m'adresse bien aux collègues de PROTEE de de MAPIEM... Il y a ceux qui ont été mes tous premiers profs, qui m'ont connu depuis au moins 8 ans. Je pense bien à Annick et Gégé qui ont été toujours souriants et prêts à donner un coup de main à toute demande. Je remercie Annick pour avoir accepté mon dossier pour que je puisse venir ici, en France => et je remercie Gégé pour sa présence et son soutien le long de mon parcours. Je profite pour remercier également tous mes profs de Licence, de Master sans qui je ne serais pas celui que je suis.

Mon arrivée en France a été un gros virage, poursuivi de « petits ». Je pense bien à remercier Pascal Carrière pour m'avoir accepté en Master, après un détour impossible à Nice =>. Ce qui m'a permis de connaître et de pouvoir travailler comme collègues avec des Protéens =>. Je ne pourrais pas tomber mieux =>.

Je remercie de l'accueil qu'ils m'ont réservé et aux bons moments qu'on a passé ensemble. Je pense à Gaël pour le soutien dans n'importe quel contexte, en Meeeeeeer, au labo ou ailleurs. => J'ai appris plein de choses avec toi, et notamment l'ordre et le soin... Je te remercie de ton accompagnement et des « petites » conneries qu'on est des fois emmené à faire =>, dont j'en ai gardé un gros dossier ... Je pense également à Christophe pour des discussions qu'on a eu. La plongée était la chose que je ne pensais jamais faire et c'était le passé !! Je pense aussi aux « accidents de travail », une fois par an que j'ai eus => et dont tu prenais soins. J'ai aussi appris à m'intégrer dans une équipe, c'était un grand pas je remercie Natalie, Marie-Christine, Patricia, Yves, Christian pour des discussions, pour la bonne humeur, pour des fous rires et pour de belles personnalités qu'ils sont.

L'ambiance de ces 3 ans ne serait pas pareille sans mes collègues-thésards ou -fraichement-doctorisés. => je leur remercie de la complémentarité « humaine » qu'ils ont et de leur soutien. Je pense à Hanane, Tanalou, Marion, Amandine, Cheikh, Benjamin, Erwan Romain, Cédric, Madi, Faouzi... Je pense aussi à Léo, Alexandre. Je remercie aussi tous les stagiaires qui ont travaillé avec moi : Julia Vouge, Kyllian Detterer et Syrinne Matoussi.

En reprenant un peu le travail, cette thèse n'aboutirait pas au bout sans le soutien de la Marine Nationale. Je remercie M. Mullot et François pour le soutien logistique des sorties en mer et je ne pourrai pas oublier le dévouement et l'intérêt que portent des plongeurs de la marine pour sortir de belles carottes en dépit des conditions météo. Je remercie également les laboratoires et les collègues qui m'ont accueilli au sein de leurs laboratoires. Je remercie Jörg Schäfer et Lionel Dutruch d'EPOC, ainsi que Hans-Rudy et la famille pour m'avoir accueilli au labo mais aussi à la maison. Ne mogu zaboraviti potporu koju su mi pružili Dario, Neven i Ana-Marija za vrijeme mog boravka u Hrvatskoj =)).

Je dois aussi remercier les Ritzenthaler qui ont fait partie de ma vie et qui constituent Ma famille, ici, en France, en me soutenant et protégeant. Je leur dois mon français, mon choix de vie, des moments de bonheurs et de partage. Une vingtaine d'années sont passées, mais votre bonté et générosité n'auraient jamais changé, je penserai toujours à votre combat pour mon père, et de votre soutien pour moi. Je te remercie à toi aussi, comme une de la grande et bonne famille Ritzenthaler, mais aussi comme une des miennes, merci ma cousine. J'ai pu aussi avoir des gens formidables au tour de moi, qui ne sont toujours occupés et s'inquiètent pour moi comme de la famille. Je les remercie, Chi Lien et Anh Bao Tri, tonton Henri et tata Mado, de leur amitié et des moments inoubliables.

Je remercie également des amis et des cousins, qui sont venus comme moi, étrangers à ce pays mais ont su être solidaires. Des souvenirs sont innombrables et que j'aurai du mal à citer des noms...

Je dois une grande partie de ce que je suis et ce que j'ai aujourd'hui à toi, avec qui j'ai partagé une longue période à travers des difficultés et du bonheur. Je te remercie pour tous ces années, à côtés de moi dans n'importe quel rôle. Merci à toi, à ta belle personnalité et Courage !!

Mes derniers mots seront pour papa, maman et mon frangin. Je leur dois ma vie et le combat de ma vie. J'ai eu face de moi le meilleur exemple du monde de la combativité et de tendresse. Je vis pour vous, et pour moi.

Un dernier remerciement, à vous tous.

TABLE DES MATIERES

Résumé.....	5
Abstract	6
Remerciements.....	7
Table des matières	10
Liste des figures	16
Liste des tableaux	20
Introduction	25
Chapitre I : Généralités	29
I-1. Cycle des éléments dans un écosystème côtier	30
I-1.1. Apport élémentaire des différents compartiments d'un écosystème côtier.	30
I-1.1.1. Apport fluvial	31
a. Les éléments inorganiques.....	32
b. Les matières carbonées et nutritives	34
I-1.1.2. Biomasse et la production primaire dans le milieu marin	35
I-1.1.3. Apport atmosphérique	36
I-1.1.4. Interaction colonne d'eau/sédiments	38
I-1.2. Les éléments traces métalliques et métalloïdes	38
I-1.3. Devenir et spéciation des éléments dans la colonne d'eau	39
I-2. Compartiment sédimentaire.....	42
I-2.1. Source des sédiments en milieu marin	42
I-2.1.1. Sédiments lithogènes	42
I-2.1.2. Sédiments biogènes	43
I-2.1.3. Sédiments hydrogènes et cosmiques	43
I-2.2. Classification sédimentaire.....	44
I-2.3. Processus physiques et biogéochimiques sédimentaire et dynamique des éléments	44

I-2.3.1. Diagenèse précoce	45
a. La minéralisation de la matière organique sédimentaire	45
b. Zonation séquentielle des accepteurs d'électrons (oxydants).....	47
c. Diagenèse des éléments nutritifs, composants de la matière organique	51
d. Diagenèse des phases porteuses sédimentaires et éléments traces	55
I-2.3.2. Flux diffusifs à l'interface eau/sédiment	57
I-2.3.3. Remise en suspension des sédiments	59
I-2.4. La vulnérabilité d'écosystème côtier, la bioaccumulation des contaminants dans des organismes vivants	60
I-3. L'écosystème étudié : zone côtière méditerranéenne, la rade de Toulon	61
I-3.1. La Méditerranée, contexte socio-économique et caractéristiques.....	61
I-3.2. La rade de Toulon.....	62
I-3.2.1. Caractéristiques	62
I-3.2.2. Historiques et contexte socio-économique.....	65
a. Historiques des activités majeures dans la rade de Toulon	65
b. La rade de Toulon d'aujourd'hui et l'héritage du passé	68
I-3.2.3. Contrat de baie (CdB).....	69
Chapitre II : Matériels & Méthodes	71
II-1. Prélèvement et traitements des échantillons	72
II-1.1. Echantillons sédimentaires.....	72
II-1.1.1. Prélèvement des carottes sédimentaires	73
II-1.1.2. Traitement des carottes sédimentaires	75
II-1.2. Prélèvement et traitement des eaux.....	78
II-2. Analyse des échantillons	80
II-2.1. Mesures des paramètres physico-chimiques	80
II-2.1.1. Sédiments	80
II-2.1.2. Eau	80
II-2.2. Analyse des sédiments	81

II-2.2.1. Analyses des teneurs en éléments majeurs et mineurs : FRX.....	81
II-2.2.2. Analyses des teneurs en carbone : COT-mètre	81
II-2.2.3. Extraction et analyses chimiques	82
II-2.3. Analyse des eaux.....	83
II-2.3.1. Analyses spectrophotométriques.....	83
a. Dosage de l'ion ferreux.....	84
b. Dosage des sulfures dissous	84
c. Dosage de l'ortho-phosphate	85
d. Dosage de l'ammonium.....	85
e. Dosage des silicates	85
f. Dosage des sulfates	86
II-2.3.2. Analyse du carbone.....	87
a. COD/CID	87
b. Propriétés spectroscopiques des matières organiques: analyse par spectrophotométrie UV/Vis et Fluorescence 3D	87
II-2.3.3. Analyse des éléments traces	89
a. HR ICP/MS	89
b. HPLC-HG-AFS	90
c. Voltamétrie	92
II-2.3.4. Analyse des isotopes stables de Pb	94
II-3. Outils de modélisation	95
II-3.1. PROFILE	95
II-3.2. PHREEQC	98
II-3.2.1. Calcul de la spéciation chimique dans la fraction dissoute	98
II-3.2.2. Equilibre avec phase solide pure (précipitation/dissolution).....	100
II-3.2.3. Processus de sorption.....	101
II-4. Analyse statistique multivariée.....	102

Chapitre III : Etude des processus de minéralisation de la matière organiques sédimentaire	105
III-1. Introduction	106
III-2. Results and discussion	108
III-2.1. Water column parameters	108
III-2.2. Sedimentary organic matter	109
III-2.3. Seasonal monitoring of diagenesis reactions recorded in sediment porewater	113
III-2.3.1. Diagenesis tracers	113
III-2.3.2. OM absorbance and fluorescence characterization	120
III-2.3.3. OM size fractionation	121
III-2.3.4. Assessment of the PWSR model by spectroscopy techniques	124
III-3. Summary and conclusion.....	126
III-4. Bilan du chapitre.....	127
Chapitre IV : Dynamique sédimentaire de l'arsenic	129
IV-1. Introduction	130
IV-2. Complement of description for the modeling tools used	131
IV-3. Results and discussion.....	132
IV-3.1. Sediment characterization and solid profiles.....	132
IV-3.2. Dissolved profiles	136
IV-3.3. Arsenic dynamic in subsurface sediments.....	142
IV-3.4. Arsenic dynamic in sulfidic deep sediments	145
IV-3.5. Simulation of dissolved/particulate element fractionation	146
IV-4. Conclusions	152
IV-5. Bilan du chapitre	153

Chapitre V : Dynamique sédimentaire des métaux	155
V-1. Introduction.....	156
V-2. Complement of description for PHREEQC modeling used	157
V-3. Results and discussion	158
V-3.1. Total contents of trace elements in sediments	158
V-3.2. Selective extractions	164
V-3.3. Dissolved profiles	169
V-3.3.1. Seawater column.....	169
V-3.3.2. Porewater depth profiles	169
V-3.4. Chemical speciation calculation	175
V-4. Conclusions.....	178
V-5. Bilan du chapitre	179
Chapitre VI : Etude de l'impact des sédiments contaminés sur l'écosystème à l'aide des isotopes stables de Pb	181
VI-1. Introduction	183
VI-2. Results and discussion.....	186
VI-2.1. Lead distribution and isotopic composition in sediments	186
VI-2.2. Pb content and source in mussels	190
VI-2.3. Tracking Pb sources and Pb remobilization mechanisms	191
VI-3. Conclusions	199
VI-4. Bilan du chapitre.....	199
Conclusions générale et perspectives	201
Bibliographie	207
Production scientifique	231

Annexes A : Compléments au chapitre III	235
A-1. Materials and methods	235
A-1.1. Study site and sediment coring	235
A-1.2. Sedimentary organic matter analysis and selective extractions	237
A-1.3. Porewater analysis	238
A-1.4. Centrifugal ultrafiltration	239
A-2. Supporting information.....	241
Annexes B : Compléments au chapitre IV	247
B-1. Materials and methods	247
B-1.1. Study site	247
B-1.2. Sampling	247
B-1.3. Sediment analysis	249
B-1.4. Porewater analysis	250
B-1.5. Modeling	251
B-2. Supporting information.....	252
Annexes C : Compléments au chapitre V	261
C-1. Materials and methods	261
C-1.1. Study site and sampling	261
C-1.2. Sediment analysis	262
C-1.3. Porewater and seawater analysis	263
C-2. Supporting information	265
Annexes D : Compléments au chapitre VI	271
D-1. Materials and methods.....	271
D-1.1. Study site and sampling	271
D-1.2. Sediment and mussel samples analysis.....	272
D-1.3. Seawater sample analysis	273
D-1.4. Sediment resuspension experiments	273
D-2. Supporting information	275

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités

- Figure I-1:** Représentation schématique des différents voies d'échange entre les compartiments eau/sédiment/air caractéristiques d'un écosystème côtier. 31
- Figure I-2:** Gamme de concentration des éléments inorganiques des fleuves mondiaux (d'après Gaillardet et al., 2003). 32
- Figure I-3:** La production primaire mondiale et l'émission de six métaux (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) pendant des années 1980 (Callender, 2003). 37
- Figure I-4:** Représentation schématique de la spéciation d'un cation et mécanismes mis en jeu dans sa répartition solide/liquide. Des voies similaires sont envisageables pour des anions, oxyanions/oxyations. 40
- Figure I-5:** Représentation schématique du modèle PWSR, adapté de Burdige et Gardner (1998). 46
- Figure I-6:** Bilan des transferts élémentaires entre compartiments côtiers et zonation verticale des réactions de transfert d'électron servant à l'oxydation de la matière organique sédimentaire. Les éléments entre accolades et crochets correspondent respectivement aux fractions solides et dissoutes. 50
- Figure I-7:** Cycle sédimentaire d'azote, adapté de (Hensen et al., 2006; Porubsky et al., 2009). NF: Nitrification, DNF: Dénitrification, DNRA: Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium, anamox (ANaerobic AMonium OXYdation). 53
- Figure I-8:** Carte de la rade de Toulon avec les apports en eau (Las et Eygoutier) et les activités anthropiques majeures 63
- Figure I-9:** « Description de la rade de Toulon, rapportée pour exemple comme une des meilleures qu'il y ait » - Bélidor, (Forest de Bélidor, 1753). 66
- Figure I-10:** Plan du Port de Toulon sous Louis le Grand en 1680 (Forest de Bélidor, 1753). 67
- Figure I-11:** Sabordage de la Flotte de Haute Mer, appointement de Milhaud et darse Missiessy. Collection J.Y. Broussard (gauche) et du Mogador et Valmy. Collection M. Saibène (droite). 68

Chapitre II : Matériels & Méthodes

Figure II-1: Carte du site d'étude avec les stations de prélèvement de sédiments de surface (0-5 cm, carrés), de carottes d'interface (carrés/cercles noirs), ainsi que la délimitation spatiale des activités anthropiques majeures dans la rade de Toulon..... 73

Figure II-2: Séquence d'images de prélèvement des carottes sédimentaire, maintenue verticales en permanence afin de conserver l'interface eau/sédiment intacte..... 74

Figure II-3 : Programmation temporelle des campagnes de prélèvement réalisées aux stations 12, 3B et MISb. 75

Figure II-4 : Schéma synthétisant les étapes clés de la découpe des sédiments, la récupération et la conservation de l'eau interstitielle en fonction des contraintes analytiques ainsi que les analyses sur la fraction solide des sédiments. 76

Figure II-5: Positionnement des stations de prélèvement d'eau de mer de surface pour la cartographie de la contamination dissoute, ainsi que celles pour l'analyse isotopique du Pb. 79

Figure II-6: Exemples du gradient de couleurs des complexes colorés d'analyse des sulfures (gauche), de l'ion ferreux (centre) et de l'ammonium (droite)..... 83

Figure II-7 : Exemple du profile des orthophosphates (Juillet 2013, station 12) simulés par PROFILE (ligne rouge) à partir des données expérimentales (points ronds) avec des zones de productions/consommation caractérisées par le taux de réaction (ligne bleu). Le flux diffusif à l'interface eau/sédiment est aussi calculé par la loi de Fick 96

Chapitre III : Etude des processus de minéralisation de la matière organiques sédimentaire

Figure III-1 : Map of the study site and location of the sampled cores 108

Figure III-2: Temporal variation of diagenetic products (Fe, DOC, DIC, NH_4^+ , SRP, Si(OH)_4) concentration in porewater (contour chart) and their vertical content profile in station 12 sediments (plot chart). The horizontal line represents the sediment-water interface 114

Figure III-3: Relationship between the diagenetic products (C/N, C/P and C/Si) in porewater sample. The circled dot and close circles represent surface (0-20 cm) and deep (20-50 cm) sediments of station 12, respectively. The gray and black colors indicate May-November 2012 and January-July 2013 periods, respectively. The open triangles designate the sediment core sampled at station 3 (February 2013). Given molar ratios correspond to the slope of the regression lines. Solid lines represent significant correlation while dotted line only shows a tendency..... 116

Figure III-4: Temporal variations of the simulated inorganic- and organic-SRP (A , SRP_i and SRP_o , see text for explanations) concentration in porewater at station 12 (contour plots) and corresponding C_T/SRP_o relationship (B) 117

Figure III-5: Temporal variation of DOM spectroscopic characteristics in overlying seawater/porewater at station 12: absorbance ($\text{S}_{275-295}$ and SUVA_{254}) and fluorescence (DOC-

normalized C_1 and C_2 , as well as the aging (C_2/C_1) index and protein/humic ($C_3/(C_1+C_2)$) ratio) 119

Figure III-6A: Concentrations of low molecular weight DOC (< 3 kDa, DOC_3) vs. total DOC from ultrafiltered and bulk porewater, respectively 121

Figure III-6B: Depth profile of absorbance spectral slope in short-wavelength region ($S_{275-295}$) of the bulk and ultrafiltered porewater (gray and black diamonds, respectively) at station 12 in July 2012, March 2013 and July 2013 122

Figure III-7A: (A) Relationship between C_2 and C_1 fluorophores contribution in the alkaline extracts (open diamonds), bulk and ultrafiltered porewater (gray and black diamonds, respectively). (B) Relationship between the C_1 contribution vs. DOC concentration in porewater. The equation represents the linear regression on samples in deep sediments (below -20 cm) ($n = 118$, diamonds), excluding surface points (circles) 123

Figure III-8: Conceptual representation of the organic carbon degradation in surface and deep sediments, assessed by the PoreWater Size/Reactivity model (see text for explanations). 125

Chapitre IV : Dynamique sédimentaire de l'arsenic

Figure IV-1: Map of the studied site with the main anthropogenic activities and location of the sampled cores. 133

Figure IV-2: Total content (black circle) and solid distribution (fraction extracted by ascorbate (orange circle), 1M-HCl (red circle), 0.1M-NaOH (green circle)) of elements (As, Fe, Al, Mn, P, OC, IC and S, in column) in sediments of the stations 3, 12 and 15 (in rows). 134

Figure IV-3: Contour plot of the vertical profiles of dissolved As, Fe, DOC, TS and $\sum HS^-$ within the intra- and inter-annual variation recorded at station 12. Analyzed supernatant water and porewaters are depicted by dots. The horizontal line refers to the Surface Water Interface (SWI) 137

Figure IV-4 : Vertical profiles of physic-chemical conditions, dissolved Mn, Fe, TS, SRP, inorganic/organic carbon and As at station 3 (February 2013), station 12 (July 2009 and May 2012) and station 15 (October 2009). The horizontal dotted line refers to the SWI. The PROFILE fitting curve (thin line) and the calculated production/consumption rate (R_{net} , bold line) are presented for dissolved Fe, SRP, As. The mineral saturation index was obtained by PHREEQC modeling 139

Figure IV-5: Contribution of fluorescence components (lines) determined by PARAFAC treatment and DOC concentrations (open circle) in porewater at station 12 (triplicated cores in May 2012 and in July 2009) and at station 15 (October 2009) 140

Figure IV-6: Relationship between Fe and As (a, circles) then Fe and P (b, diamonds) through the contents gained or lost by diagenesis activity (PROFILE calculations, open symbols), and measured on sediment extracts (ascorbate pH 8.2 (grey symbols) and 1-M HCl (black symbols)) 143

Figure IV-7: Optimization of the association constant of As-POM (a) and As-DOM (b) interactions. 148

Figure IV-8: Simulation of the dissolved/particulate As fractionation (a-c) using the 3 defined models (lines) compared to the measured As profiles (open circle) at station 12 (July 2009 and May 2011) and station 15 (October 2009). Arsenic particulate (repartition onto different carrier phases, d-l) and dissolved speciation (m-u) obtained by the 3 models are presented as a function of depth. The sum of As^{V} -major cations complexes concentrations are symbolized by $\sum \text{M}_x \text{AsO}_4^{x-1}$ (M: major cations (Ca, Mg)). The sum of the different protonated oxyarsenite and thioarsenite species are symbolized by $\sum \text{H}_x \text{AsO}_3^{x-3}$ and $\sum \text{H}_x \text{AsS}_3^{x-3}$, respectively. 150

Chapitre V : Dynamique sédimentaire des métaux

Figure V-1: Map of the studied site with the main anthropogenic activities and location of the sampled surface (0-5 cm) sediments (open diamonds) and interface sediment cores (black diamonds). The mapping of the Ag content in surface sediments at 54 stations is represented. 159

Figure V-2: 3D-representation of the three principal components (PC) obtained by PCA treatment of the dataset for (a) the 33 elements and (b) the 130 sediment samples. The dotted circles represented the correlation sphere and the full line circles gathered similar (a) elements and (b) samples. On the right figure, cross, circles, square symbols represented sediments cores of stations 3B, 12 and 15, respectively. Grey and black symbols (circle and square) represent sediments below -10 cm and sediments from SWI to -10 cm layer, respectively. Surface sediments (54 stations, 0-5 cm) from the small and large parts of the Toulon Bay are depicted by black and open triangles, respectively. 162

Figure V-3 : Total content (left) and selectively-extracted fraction (ascorbate, acid and alkaline: represented by open, grey and dark grey circle, respectively) of Mn, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in the interface sediments core at stations 3B, 12 and 15 166-167

Figure V-4 : Comparison of intra-site variations (triplicate core in May 2012) and seasonal variations between 14 cores (sampling date detailed in section IV-4.1.) of Mn, DOC, $\sum \text{HS}^-$, Co, Cu, Ni and Pb concentrations in seawater column, overlying water and porewaters. The grey and open circles represent the mean values of intra-site and seasonal variations, respectively. Minimal and maximal values of intra-site and seasonal variations were represented by solid and dotted lines, respectively. 170

Figure V-5: Representation by 3D-mesh plot of the concentrations of Mn, Fe, sulphate, sulphide DOC, Ba, Co, Cu, Ni and Pb in overlying water and porewater from 2012 May to 2013 July, as well as optical quality of DOM (SUVA_{254} , E_2/E_3). The vertical white lines represent the sediment-water interface. 172

Figure V-6 : PHREEQC-modelled percentage of Pb and Cu remaining in dissolved fraction at equilibrium with precipitated phases as a function of sulphide and organic binding sites concentration using various metal/organic matter binding strength (See section V-2.4. and V-3.4. for model configuration and further discussions). The complementary percentage is the precipitated amorphous PbS and CuS. 174

Figure V-7: Calculated chemical speciation of dissolved Pb and Cu as a function of sulphide and organic binding sites concentration (using $\log K_{Me-OM}$ value of 10 for both metals). 177

Chapitre VI : Etude de l'impact des sédiments contaminés sur l'écosystème a l'aide des isotopes stables de Pb

Figure VI-1: Map of the studied site with the main anthropogenic activities and location of the 54 sampled surface (0-5 cm) sediments (open square), 5 50-cm interface sediment cores (grey circle) and 6 seawater collected for Pb isotopes analysis (open diamond) 184

Figure VI-2: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 34 surface sediments (0-5 cm) of the bay. The contour plot represents the Pb content in surface sediments (from Tessier et al., 2011). 185

Figure VI-3: Pb stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, circle and square, respectively) and Pb contents depth profiles (diamond) at 50-cm interface core of stations MIS, 12 and 15. The filled areas with increasing grey scale indicate specific signature of industrial Pb, leaded gasoline and natural Pb, respectively. The full and dashed lines represent the variation range and the average value of the Pb isotopes ratios recorded in surface sediments ($n = 54$) of the Toulon bay, respectively. 188

Figure VI-4: Pb content in mussels sampled in summer/fall and winter/spring periods (respectively close and open circle). The filled areas represent the compared level in mussels of American coast (see text for more details). The dotted line represents the range of Pb content in Mediterranean mussels. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (close diamond) is compared to the average and range of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio variation in surface sediments. 189

Figure VI-5 : $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio as a function $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio for Toulon bay sediments (circle and square illustrating interface sediments core and surface sediments, respectively), seawater (open diamond) and mussels (cross) samples in comparison to the range of variation of various Pb sources from literature (Fig. D.1 and Table D.1). 192

Figure VI-6 : Dissolved Pb concentration in surface seawater at 40 stations of Toulon Bay. The diamond size is proportional to the concentration. A contour map was regenerated by kriging method and the scale layers represent the statistical distribution (centiles) of the concentration range. 194

Figure VI-7 : Time variation of dissolved Pb concentration released during sediments resuspension simulation experiments using sediments from stations MIS, 3B, 12 and 15. Open and close symbols represent surface and deep sediments, respectively (see text for more details). 196

Annexe A : Compléments aux chapitre III

Figure A.1: The temporal variation recorded at the station 12 of weather conditions, seawater physical-chemical parameters, the quantity and spectroscopy characteristics (Fluorescence and UV absorbance) of DOM. The error bars represent the parameter variations along the water column. 241

Figure A.2: Distribution of total phosphorus (P) and particulate organic phosphorus (POP) in 0-5 cm, 5-10 cm surface sediment layer of the Toulon Bay. 242

Figure A.3: Representative position of the three fluorophores components separated by PARAFAC treatment on the whole dataset of FEEM measurements..... 243

Figure A.4: Fluorescence (C2/C1) and absorbance (r_s) indexes as the function of depth of the alkaline-extracts (gray circle) at station 12. The dotted vertical line shows the r_s values obtained in the reference river natural organic matter (IHSS Suwannee River Natural Organic Matter). The vertical dashed line represents the mean C2/C1 ratio in porewater (0.96, $r^2 = 0.98$, $n = 309$) 243

Figure A.5: Individual vertical profiles of the diagenetic products and DOM characteristics in supernatant seawaters and porewaters in stations 12 and 3. 244

Figure A.6: Relationship between the three fluorophores components and DOC in seawater and bulk porewater (grey diamonds), ultrafiltered porewater (black diamonds) and alkaline extracts (open diamonds). 245

Annexe B : Compléments aux chapitre IV

Figure B.1: Estimated contents of the sediment main components at stations 3, 12 and 15..... 257

Figure B.2: Main fluorescence components determined by PARAFAC treatment..... 257

Figure B.3: Total (closed symbols) and 0.1 M-NaOH (open symbols) extracted amount of As (circle) and POM (square) measured at stations 3, 12 and 15..... 259

Annexe C : Compléments aux chapitre V

Figure C.1: Representation of two principal components (PC) obtained by PCA treatment of the dataset on (a) 33 elements and (b) 130 sediment samples. On the right figure, cross, circle, square symbols represent sediments cores of stations 3B, 12 and 15, respectively. Grey and black symbols (circle and square) represent sediments below -10 cm and sediments from SWI to -10 cm layer, respectively. Surface sediments (54 stations, 0-5 cm) from the small and large parts of the Toulon Bay are depicted by black and open triangles, respectively..... 266

Figure C.2a: Total concentration of Ba and P as a function of Al in 130 samples all around the Toulon Bay. Cross, circles, square symbols represent sediment cores of stations 3B, 12 and 15, respectively. Grey and black symbols (circle and square) represent sediments below -10 cm and sediments from SWI to -10 cm layer, respectively. Surface sediments (54 stations, 0-5 cm) from the small and large parts of the Toulon Bay are depicted by black and open triangles, respectively. 267

Figure C.2b: Relationship of anthropogenic Ba, P ($\{Ba^{anthr}\}$ and $\{P^{anthr}\}$) and Cu in the small Toulon bay. The symbols are the same as previously described..... 267

Figure C.3: 3D Representation of the three principal components (PC) obtained by PCA treatment of the dataset on 24 elements and 194 selectively-extracted fractions of sediments at stations 3B, 12 and 15. 268

Figure C.4: Contour plots of Co, Mn, Cu, DOC, Ni, Pb and sulphide depth profiles of the 10 sampling campaigns at station 12..... 269

Figure C.5: Temporal variations of Ba/NH₄⁺ and Ba/DIC molar ratio recorded at station 12. The correlation coefficients were shown for each campaign 270

Annexe D : Compléments aux chapitre VI

Figure D.1: Pb stable isotope ratios (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb, circle and square, respectively) and Pb contents depth profiles (diamond) at 50-cm interface core of stations 3B and 23. The filled areas with increasing grey scale indicate specific signature of industrial Pb, leaded gasoline and natural Pb, respectively. The full and dashed lines represent the variation range and the average value of the Pb isotopes ratios recorded in surface sediments (n = 54) of Toulon Bay, respectively..... 278

Figure D.2: The Pb stable isotope ratios (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb) of different Pb sources..... 279

Figure D.3: Time variation of pH, dissolved Pb, Fe and Mn concentrations released during sediment resuspension simulation using sediments from station 3B. The open circles illustrate the initial values measured in seawater. The grey circles represent the contribution of porewater dilution and the black circles represent the measured values at 10 contact time .. 280

Figure D.4: Assessment of the contribution of ^{anthropogenic}Pb source in Pb contamination of Toulon Bay's surface sediments (see text for more details)..... 281

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités

Tableau I-1: Comparaison des concentrations moyennes globales des éléments inorganiques des fleuves et océans. Apport fluvial élémentaire à l'océan (Schenk et al., 1982; Gaillardet et al., 2003; Rudnick and Gao, 2003; Sohrin and Bruland, 2011) 33

Tableau I-2: Evaluation des flux polluants à la mer (Service de l'observation et des statistiques, 2011)..... 34

Tableau I-3: Séquence des réactions diagénétiques oxydant la matière organique avec l'enthalpie libre standard correspondante selon deux expressions complète et simplifiée (Jørgensen, 2006; Schulz, 2006). Les lignes discontinues délimitent dans l'ordre vertical les zones oxique, suboxique, anoxique et méthanogénique. 49

Chapitre II : Matériels & Méthodes

Tableau II-1: Coefficients de correction appliqués après calibration des analyses par HR ICP/MS dans une matrice salée (par rapport à l'eau mQ)..... 89

Tableau II-2: Inter-calibration des techniques analytiques utilisées par différents laboratoires. La pente de comparaison est présentée avec le coefficient de corrélation entre parenthèse sur une base de 60 échantillons. 90

Tableau II-3: Tableau récapitulatif des conditions et paramètres de l'analyse des métaux par voltamétrie..... 93

Chapitre III : Etude des processus de minéralisation de la matière organiques sédimentaire

Tableau III-1: Elementary ratios obtained in porewater and sediment alkaline extracts, compared to published values in various environments..... 110

Tableau III-2: Spectroscopic characteristics (absorbance and fluorescence) of porewater and sediment alkaline extracts, compared to published values. 112

Chapitre IV : Dynamique sédimentaire de l'arsenic

Tableau IV-1: Adsorption parameters used for the dissolved/particulate arsenic fractionation modeling. 146

Tableau IV-2: Optimized values of the association constants defining As-organic matter reactivity for the 3 models used to simulate the dissolved As profiles of station 12 in July 2009, May 2011, 2012 and station 15 in October 2009, with the corresponding weighted average of fluorescence ratio (R_w^{flu}) value (results are shown in Fig.IV-6a-c). See text for more explanations 149

Chapitre V : Dynamique sédimentaire des métaux

Tableau V-1: Summary of complexation parameters (apparent constants and binding site concentrations) for trace metals-organic matter interactions in seawater..... 163

Tableau V-2: Contents range, surface-weighted average (SWA), total and “bioavailable” (1M-HCl extracted) stock of Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn within the surface sediments (0-5 cm) of the Toulon Bay. 164

Annexe A : Compléments aux chapitre III

Table A.1: Characteristics of the studied sampling stations. The errors represent the parameter variation all along the water column. 241

Annexe B : Compléments aux chapitre IV

Table B.1: Characteristics of the studied sampling stations. The error represents the variations of the parameter all along the water column depth. 252

Table B.2: Major reactions involving As and their corresponding equilibrium constants implemented in the PHREEQC database. 253

Table B.3: Main precipitation and adsorption reactions with their corresponding equilibrium constant. The surface complexation constants are intrinsic ones. 254

Annexe C : Compléments aux chapitre V

Table C.1: Implemented reactions in minteq database of PHREEQC. 265

Annexe D : Compléments aux chapitre VI

Table D.1: The Pb stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) of different Pb sources. 275

INTRODUCTION

Une grande partie de la Terre est couverte d'océan et de mer (362×10^6 km² ou 70.8 %). Ce compartiment marin est le réservoir majeur du carbone [~ 50 et ~ 70 fois le stock de C dans l'atmosphère et dans la végétation terrestre mondiale, (Houghton, 2003)]. Le cycle du carbone océanique joue un rôle important de pompe du CO₂ atmosphérique par voie physique (dissolution du CO₂ dans des eaux froides puis transport vers régions tropicales) ou biologique (production primaire transformant du carbone inorganique en carbone organique). Des organismes photosynthétiques (phytoplancton) constituent ainsi le premier maillon de la chaîne trophique et de la biodiversité océanique. Le milieu océanique est en connexion avec des continents par des zones côtières, comptant 1.6×10^6 km de côte, partagées sur 123 pays. Les milieux marin et côtier sont distingués, par convention, par la profondeur d'eau : à partir de 50 km jusqu'au large pour le milieu marin et de 50 km vers les continents pour le milieu côtier (UNEP, 2006). Ces milieux sont des écosystèmes très productifs, fournissant abondamment des ressources à la société humaine : alimentation (pêche, aquaculture), matériaux et produits à haut potentiel biologique (produits pharmaceutiques)...

Le milieu côtier, malgré sa surface limitée (7% de la surface océanique), joue un rôle important du cycle biogéochimique des éléments, due à son positionnement d'interface entre continents et océans (15% de production primaire, 80 % dans l'enfouissement de la matière organique, 90 % de la minéralisation sédimentaire...(Gattuso and Smith, 2011)). De plus, la pression anthropique sur ce milieu particulier est importante de par la grande densité démographique (40% de la population mondiale vivant à 100 km des côtes), et de nombreuses activités anthropiques (industries, tourisme, pêche et aquaculture...).

Les activités humaines, notamment l'agriculture (y compris l'aquaculture) et l'urbanisation libèrent une grande quantité de matière carbonée et nutritive dans le milieu. Les rejets urbains et le lessivage des bassins versant agricoles sont responsables de l'eutrophisation du milieu naturel (Paerl, 2006, 2008; Selman and Greenhalgh, 2009; Oursel et al., 2013). De plus, les activités industrielles et touristiques (activités nautiques) entraînent une contamination de l'environnement par une multitude de polluants (Muñoz et al., 2004; Cloquet et al., 2006; Turner, 2010; Tessier et al., 2011). Des métaux et métalloïdes,

normalement considérés comme éléments traces (ETMM, concentration $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$) peuvent être retrouvés à des concentrations importantes non seulement dans des compartiments naturels (eau, sol, sédiments...) mais aussi dans la biosphère (Bocher et al., 2003; Casas and Bacher, 2006; Lafabrie et al., 2007; Vicente-Martorell et al., 2009). Si les apports particuliers continentaux et les détritiques de la production primaire marine ont un cycle dans la colonne d'eau, ils finiront par être déposés sur les sédiments avec les contaminants qu'ils transportent (McKay and Pedersen, 2008; Larrose et al., 2010; Cossa et al., 2014a; Oursel et al., 2014). L'étude de la dynamique des contaminants dans ce compartiment et de leur transfert vers le milieu environnant passe par une compréhension des mécanismes contrôlant leur dynamique. Ceci constitue une clé majeure pour évaluer le risque que représente une contamination des sédiments sur l'écosystème, indispensable à la bonne gestion des zones côtières.

Suite à la prise de conscience de ces problématiques de présence et d'accumulation des polluants chimiques dans le milieu côtier, des réglementations et actions nationales et internationales ont été mises en place afin de préserver et restaurer le milieu naturel.

- Regional Sea Programmes initiés par UNEP (United Nations Environment Programme) avec des plans d'action dès 1975 pour la zone Méditerranéenne. La convention de Barcelone de la protection du milieu naturel contre la pollution (1976) a été adoptée et mise en vigueur en 1978. Divers autres protocoles et plan d'actions ont été mis en place.

- La Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE) établit des objectifs pour atteindre un bon état des eaux en 2015, de réduction voire de suppression des rejets des substances dangereuses.

- La Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (DCSMM, 2008/56/CE) établit un cadre d'action dans la politique pour le milieu marin en y intégrant des objectifs environnementaux.

Dans ce contexte, ce travail de thèse porte sur l'étude de la « *Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon* ». Ce travail s'inscrit dans la suite des actions du Contrat de baie n°1 (2003-2009) et répond aux enjeux du contrat de baie n°2 (2013-2018) et aux objectifs de mesures, de surveillance des eaux fixés par le SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) et du Programme d'Action pour le Milieu Marin (PAMM). Des sédiments très contaminés de la rade de Toulon (Tessier et al., 2011; Tessier, 2012; Cossa et al., 2014b; Dang et al., 2014; Pougnet et al., 2014) peuvent être une source de pollution pour

l'écosystème, nuire au cadre de vie et mettre en péril certaines activités économiques (tourisme et aquaculture) de la région. Ce travail de recherche a pour but de vérifier et de comprendre des mécanismes biogéochimiques responsables de la mobilisation des contaminants et le transfert dans les compartiments avoisinants. Les résultats acquis doivent démontrer le potentiel du risque, apporter des aides à la décision pour les gestionnaires de façon à gérer à l'avenir le stock des sédiments contaminés, et pour mettre en place des outils permettant de maintenir des conditions optimales à l'écosystème.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le Chapitre I a pour but de présenter le transfert et le cycle des éléments dans un écosystème côtier ainsi que l'interaction entre les différents compartiments. Des processus physiques et biogéochimiques contrôlant la mobilité élémentaire dans le compartiment sédimentaire y sont présentés, ainsi que le risque vis-à-vis la biosphère. Les caractéristiques géographiques, morphologiques, historiques et socio-économiques du système étudié permettent de positionner la spécificité de cet écosystème.

Le Chapitre II détaille les approches appliquées dans cette étude : la méthodologie, les outils expérimentaux et analytiques, la modélisation et le traitement statistique multivarié de données. Ce chapitre consiste à présenter la base de ce travail sur le prélèvement des carottes de sédiments (50 cm ~ 250 ans d'historique) en fonction des saisons (14 mois). L'étude des paramètres physico-chimiques, la concentration de divers types d'éléments (nutritifs, ETMM, matière organique dissous), la distribution solide des éléments (par extraction) couplés aux outils de modélisation permettent d'appréhender la dynamique des éléments.

Le Chapitre III s'intéresse à la force motrice des réactions biogéochimiques ayant lieu dans les sédiments : la minéralisation bactérienne de la matière organique sédimentaire (MOS). Ce chapitre permet de comprendre la dynamique des éléments de type nutritifs (N, P, Si) et propose une extension du modèle de dégradation de la MOS par le suivi de ses produits finaux de dégradation et de ses caractéristiques optiques (absorbance et fluorescence). Ces outils sont utilisés comme indicateur de masse moléculaire et de l'état de dégradation de la matière organique (MO). Le suivi temporel permet de démontrer la saisonnalité des paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau, ainsi que la réactivité de dégradation de la matière organique sédimentaire.

Le Chapitre IV porte sur l'étude de la dynamique sédimentaire de l'arsenic, un métalloïde ubiquiste dont les connaissances sur la mobilité dans un milieu anoxique sont relativement peu documentées. Le contrôle de Fe, S et de la MO sur As dans des sédiments suboxiques et anoxiques est explicité en combinant des approches expérimentales et des outils de modélisation. Le modèle de distribution d'As entre la phase solide (majoritairement par adsorption) et dissoute (complexation avec des cations majeurs et la MO) a permis de démontrer le rôle de la MO sur la mobilité d'As en proposant une constante d'équilibre de réaction.

Le Chapitre V suit le même schéma que le chapitre précédent, en présentant cette fois la mobilité des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments et la colonne d'eau. Des réactions diagénétiques impliquant la transformation des phases porteuses (oxydes de Fe, Mn) et le cycle sédimentaire du S contrôle la dynamique des ETM. Un modèle de compétition entre la précipitation sous forme de sulfures des ETM (notamment Cu et Pb) et la complexation des éléments dissous permet d'identifier le rôle de la MO et des formes polysulfures sur la mobilité de ces métaux.

Le Chapitre VI se focalise sur un seul contaminant, le plomb, avec pour objectifs d'évaluer les sources puis les processus de transferts de cet élément entre différents compartiments de la Rade de Toulon : les sédiments, la colonne d'eau et un organisme biologique cible, la moule (*Mytilus galloprovincialis*). Pour cela, différentes approches ont été couplées, en association avec l'utilisation des isotopes stables du Pb.

CHAPITRE I : GENERALITES

Ce chapitre permet de situer les objectifs de ce travail portant sur la mobilité de certains éléments dans l'écosystème côtier en se référant à la littérature scientifique et au contexte du système étudié. La première partie sera réservée à faire un bilan sur les apports élémentaires dans une zone côtière ainsi que le comportement de ces derniers lors du changement des conditions physico-chimiques entre compartiments. La partie suivante présente des processus sédimentaires susceptibles de contrôler la mobilité des éléments, en prenant du recul sur des spécificités de ce compartiment particulier (les sources de sédiments, les phases porteuses, les réactions mises en jeu...) et dans l'interaction avec des compartiments avoisinant (la colonne d'eau et également les organismes vivants). La dernière partie de ce chapitre est réservée à détailler les particularités morphologiques, historiques et socio-économiques du milieu étudié : la rade de Toulon en passant par le fonctionnement du système de la mer Méditerranée.

I-1. Cycle des éléments dans un écosystème côtier

La composition chimique d'un compartiment naturel est définie par sa propre nature et dépend de ses interactions avec d'autres compartiments avoisinant. La composition de l'océan résulte ainsi des influences de différents réservoirs géochimiques sur lui-même. Des paramètres propres de l'océan, notamment physico-chimique et biologique, exercent un contrôle sur le cycle géochimique interne des éléments et de leurs isotopes dans l'océan (Elderfield, 2003). La composition relativement constante des composants majeurs (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, F^-) de l'eau de mer (Millero et al., 2008) démontre que la chimie de l'océan reflète et intègre l'évolution de la Terre à travers sa composition. Pour le cas concret d'un écosystème côtier, le système est dynamique, complexe et la proximité avec le milieu terrestre peut apporter de nouveaux éléments. Ces apports peuvent modifier l'équilibre du milieu, et peuvent se traduire par (1) une diminution des concentrations des éléments par dilution ou (2) une contamination du milieu [apport urbain, industrie... (Laubier, 2005)]. Cette partie consiste à décrire des processus majeurs contrôlant la dynamique des éléments dans un écosystème côtier.

I-1.1. Apport élémentaire des différents compartiments d'un écosystème côtier

Le fonctionnement d'un écosystème côtier est complexe, en raison de la grande dynamique des processus ayant lieu à cette interface des systèmes (terre/fleuve/mer, côte/large, air/eau/sédiment...). Cette dynamique est influencée par des paramètres spatiaux et temporels et impacte directement la composition du milieu.

La figure I-1 schématise les différentes interactions entre compartiments d'un écosystème côtier. Les apports fluviaux, atmosphériques, biologiques et sédimentaires seront détaillés dans les sections indiquées. Puis, trois processus majeurs contrôlant la mobilité sédimentaire des éléments seront présentés dans la section suivante.

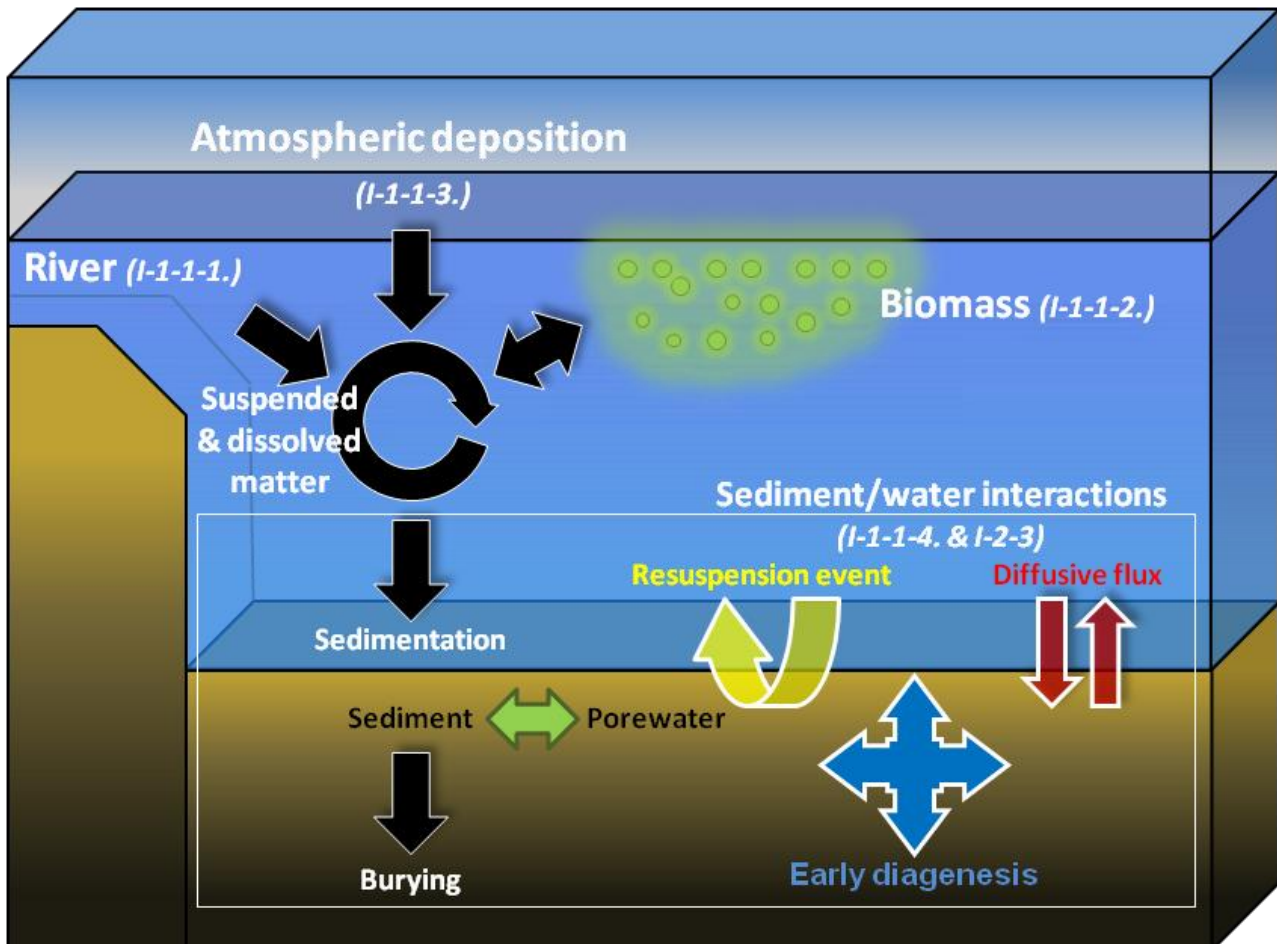


Figure I-1: Représentation schématique de différentes voies d'échange entre les compartiments eau/sédiment/air caractéristiques d'un écosystème côtier.

I-1.1.1. Apport fluvial

Le transport des éléments d'origine terrestre au milieu marin est le résultat de processus naturels (érosion, lessivage du bassin versant) et anthropogéniques (activités industrielles et agricoles, rejets urbains, ...). L'apport fluvial impacte directement la qualité du milieu côtier, souvent dans le sens négatif. L'analyse de la composition chimique du mélange peut permettre d'identifier la source de pollution par sa signature chimique propre. Dans ce travail, deux catégories d'éléments sont considérées : les éléments inorganiques et les matières organiques et nutritives (N, P, Si...).

a. Les éléments inorganiques

L'abondance « naturelle » des éléments inorganiques dans des eaux naturelles est due à l'érosion de la croûte terrestre. En parallèle de ce phénomène, la contribution non-négligeable de l'apport anthropogénique datant de la révolution industrielle s'est traduite par une augmentation drastique de la concentration de ces éléments liée à l'exploitation et au travail des métaux. La concentration dissoute d'un élément est donc dépendante de son abondance dans la croûte continentale, de sa mobilité durant l'altération des roches et son transport, mais également du contexte socio-économique local. En conséquence, les éléments inorganiques couvrent une large gamme de concentrations (sur plus de 10 ordres de grandeur) (Fig. I-2).

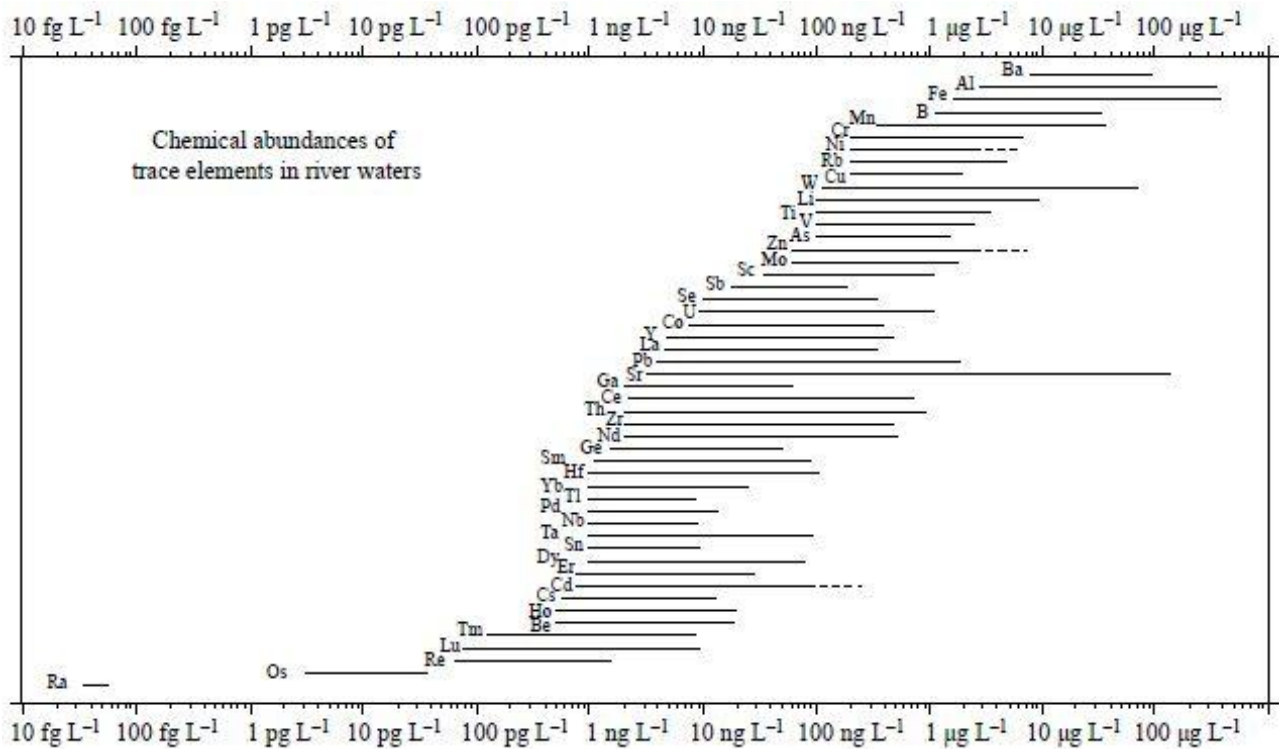


Figure I-2: Gamme de concentration des éléments inorganiques des fleuves mondiaux (d'après Gaillardet et al., 2003).

En normalisant la concentration des éléments dans des rivières mondiales à l'abondance continentale, Gaillardet et al, (2003) ont classé les éléments suivant leur mobilité chimique pendant l'érosion et le transport :

Al < Fe < Be < Pb < V < Zn < Cr < Ni < Co < Rb < Cu < Ba < Mn < K < Li < Si < U < Ca < Sr < Na < Mg < Mo < Sb < As < Cd < S < C < Cl (séquence réduite de Gaillardet et al., 2003).

La teneur moyenne mondiale des éléments récurrents dans des fleuves et océans, ainsi que l'apport fluvial à la mer sont résumés dans le *Tableau I-1* ci-dessous.

Tableau I-1: Comparaison des concentrations moyennes globales des éléments inorganiques des fleuves et océans. Apport fluvial élémentaire à l'océan (Schenk et al., 1982; Gaillardet et al., 2003; Rudnick and Gao, 2003; Sohrin and Bruland, 2011)

	Teneur dans la croûte terrestre ($\mu\text{g g}^{-1}$, sauf Al, Fe)	Concentration moyenne des fleuves ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Apport fluvial (kt an^{-1})	Concentration moyenne océanique ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	15.4 % (Al_2O_3)	32	1200	8.1×10^{-3} - 1.1
As	4.8	0.62	23	1.3 - 1.9
Cd	0.09	0.08	3	0.1×10^{-3} - 0.1
Co	17.3	0.15	5.5	0.1×10^{-3} - 0.01
Cr	92	0.7	26	0.15 - 0.26
Cu	28	1.5	55	0.02 - 0.32
Fe	5.04 % (FeO_T)	66	2470	1.7×10^{-3} - 0.17
Mn	1000 (MnO)	34	1270	3.3×10^{-3} - 0.55
Mo	1.1	0.42	16	9.5 - 10.5
Ni	47	0.8	30	0.12 - 0.7
Pb	17	0.08	3	0.8×10^{-3} - 0.03
Sb	0.4	0.07	2.6	0.19
Se	0.09	0.07	2.6	0.04 - 0.18
U	2.7	0.37	14	3.3
V	97	0.71	27	1.5 - 1.9
Zn	67	0.6	23	3×10^{-3} - 0.6

Le changement de niveau de concentration des éléments inorganiques est lié à la modification des conditions physico-chimiques du milieu (force ionique, potentiel redox, pH...). Le milieu côtier est un lieu de transition pour ces dernières, responsables d'une grande réactivité chimique, notamment en zone estuarienne. Ces réactions se traduisent par de nombreux processus : sorption/désorption, dissolution/précipitation, coagulation/copécipitation, sédimentation, Ces processus sont susceptibles d'entraîner un changement de la répartition dissoute/particulaire des éléments (Elbaz-poulichet, 2005).

La concentration d'un élément dans le compartiment aquatique (*Fig. I-2*) est donc dépendante de son abondance naturelle (*Tableau I-3*) et de nombreux processus d'échanges solide/liquide contrôlant sa mobilité pendant l'érosion et son devenir dans le milieu.

b. *Les matières carbonées et nutritives*

L'apport excessif des éléments nutritifs (N, P, Si) vers un milieu aquatique est responsable du phénomène d'eutrophisation. Dans un milieu naturel, l'équilibre des processus biologiques (photosynthèse/respiration) et des échanges biosphère/hydrosphère/atmosphère a un rôle primordial dans le contrôle du cycle des éléments nutritifs. Les sources anthropogéniques de ces éléments nutritifs sont principalement liées aux activités agricoles (fertilisants, lisier, aquaculture...) et aux rejets urbains. L'industrie et la combustion d'énergie fossile apporte également sa contribution (Selman and Greenhalgh, 2009). L'apport annuel global des fleuves à l'océan mondial a été estimé à 30×10^6 tonnes de N (Galloway, 2003), $1-1,8 \times 10^6$ tonnes de P dissous et $18-20 \times 10^6$ tonnes de P particulaire (Ruttenberg, 2003). La quantité apportée de ces éléments, notamment des nitrates et phosphates à la mer est liée au débit fluvial et peut être donc varier temporellement en fonction des événements météorologiques (Service de l'observation et des statistiques, 2011). L'excès de ces éléments en milieu naturel bascule l'équilibre écosystémique vers un développement biologique non-contrôlable (bloom). La situation où la respiration (consommation d'O₂) dépasse le pouvoir photosynthétique entraîne l'hypoxie, voire l'anoxie, du milieu. Ce phénomène est potentiellement fatal pour des espèces d'invertébrés, crustacés et poissons (Prepas and Charette, 2003; Paerl, 2006). La gravité de l'incident est d'autant plus critique par la possible prolifération des espèces planctoniques toxiques et cyanobactéries benthiques (*Cylindrospermopsis, Lyngbya, Microcystis, Oscillatoria...* Paerl, 2008).

Tableau I-2: Evaluation des flux en N et P à la mer (Service de l'observation et des statistiques, 2011)

	Flux d'azote	Flux de phosphore	Fleuves majeurs
La Manche et mer du Nord	166 000	3 000	Seine
Océan Atlantique	321 900	6 100	Loire et Garonne
Méditerranée	80 000 - 100 000	3 000 – 5 000	Rhône

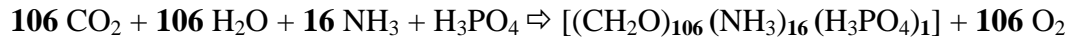
Des matières organiques issues du milieu continental sont souvent lessivées et drainées vers l'océan par le biais des fleuves, dont la teneur moyenne mondiale est de $9,5 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ ce qui représente un apport annuel de 330×10^6 tonne de C vers la mer dans les années 1990 (Perdue and Ritchie, 2003). La teneur typique en carbone organique dissous des océans ouverts est de $0,72\text{-}0,96 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, et peut atteindre $2,4 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ pour des eaux côtières (Eglinton and Repeta, 2003). En zone estuarienne, des processus de mélange, de photodégradation et d'altération microbienne impacte la quantité mais aussi la qualité de la matière carbonée. Ainsi, cela se traduit par une augmentation du ratio de la pente spectrale d'absorbance (i.e. diminution du poids moléculaire moyen) en fonction de la salinité (Helms et al., 2008). De même, si le ratio C/N de la matière organique terrestre est de 20 ou plus, celui de la matière organique fraîchement déposée au fond marin est de 10, alors que des valeurs de 11 ± 2 ont été observées en zone fluviale nord américaine et de que le rapport de Redfield est de ~ 6 pour le phytoplancton marin (Onstad et al., 2000; Rullkötter, 2002; Falkowski, 2003). Le ratio élémentaire pourrait donc être utilisé comme un outil de traçage de source de la matière organique.

L'apport fluvial est donc un des chemins majeurs contribuant à l'acheminement de la matière carbonée et nutritive à l'écosystème côtier, contribuant au développement de la biomasse planctonique et au transfert de la matière terrestre à l'océan.

I-1.1.2. Biomasse et production primaire dans le milieu marin

Il existe deux cycles du carbone au niveau océanique. Le premier, abiotique et de cinétique lente, est le cycle du CO_2 entre les compartiments (croûte terrestre, atmosphère et océan) à travers différents processus de libération (activité volcanique, expansion de fond océanique...) et de précipitation (formation de carbonates...). Le deuxième cycle du carbone est catalysé par des processus photosynthétique et respiratoire de la biomasse (les organismes responsables de ce mécanisme sont appelés producteurs primaires) divisée en deux groupes : les chimio-autotrophes et les photo-autotrophes. La chimio-autotrophie est une spécificité des procaryotes dotés de la capacité de réduire suffisamment de carbone inorganique pour leur croissance. Dans des conditions océaniques normales, la photo-autotrophie, où la lumière est une deuxième source énergétique, est plus récurrente. Ces organismes-producteurs primaires sont composés de six éléments majeurs : H, C, O, N, P, S et au moins 54 autres éléments traces et métaux (Falkowski, 2003). Alfred Redfield, en 1934, a établi des relations entre quatre éléments majeurs (C, N, P et O). En effet, le ratio $N_{\text{inorganique}}/P_{\text{inorganique}}$ trouvé dans le

compartiment dissous est très proche de celui des planctons vivants. Falkowski (2003) a donc suggéré que le ratio de ces deux éléments est le résultat de l'oxydation de ces derniers issus de la matière organique produite. Ce processus est donc généralement couplé avec une consommation d'oxygène. La relation de ces éléments a été exprimé par :



(Rullkötter, 2002)

Le ratio de ces éléments dans des organismes phytoplanctoniques est donc C/N/P 106/16/1.

Parmi les organismes phototrophes marins, les diatomées font partie du groupe majeur des phytoplanctons et la contribution de ce groupe à la production primaire océanique est de 45 % (Yool, 2003). Ces organismes ont comme spécificité de biominéraliser la silice pour former une structure squelettique siliceuse et dont le métabolisme est dépendant du silicium (Skinner and Jähren, 2003). Le ratio N/Si a été estimé proche de 1 (Sigmon and Cahoon, 1997; Turner et al., 1998; Bethoux et al., 2005).

Le cycle de vie de ces organismes vivants est d'une part contrôlé par le niveau de concentration de ces éléments nutritifs mais en retour l'influence également fortement. Les éléments contrôlant la croissance phytoplanctonique sont les variations de température, d'intensité lumineuse et de disponibilité des éléments nutritifs. En conséquence, la croissance phytoplanctonique est observée du début de printemps jusqu'en fin d'été avec une succession de blooms de différentes espèces (Bianchi et al., 2002; Gao et al., 2009). Le déclin d'une espèce et la minéralisation de sa biomasse libère des éléments nutritifs indispensables à la croissance des espèces suivantes. En fonction de la vitesse de la minéralisation et de la sédimentation des détritiques, les blooms phytoplanctoniques peuvent contribuer plus ou moins fortement à l'apport de matières carbonées et nutritives aux sédiments.

I-1.1.3. Apport atmosphérique

Les apports atmosphériques de matière organique et de phosphate sont mineurs par rapport à ceux des fleuves (Eglinton and Repeta, 2003; Ruttenberg, 2003). Par contre, l'apport d'azote atmosphérique vers les surfaces (sols ou océan) est non négligeable (80% du réservoir d'azote est l'azote atmosphérique), et principalement par dépôt humide (pluie, neige, grêle...) ou sec (gaz ou aérosol). En terme de spéciation, l'azote atmosphérique est majoritairement

sous forme de N₂ tandis que les formes récurrente d'azote dans des océans et sols sont l'azote organique, les nitrates et l'ammonium (Galloway, 2003). Le processus de transformation de N₂ en d'autres formes d'azote est principalement une spécificité bactérienne des continents, réduisant N₂ en NH₃/NH₄⁺. En milieu océanique, les phylotypes diazotrophes dominants sont des cyanobactéries filamenteuses (Rijkenberg et al., 2011) possédant des cellules spécialisées (hétérocystes).

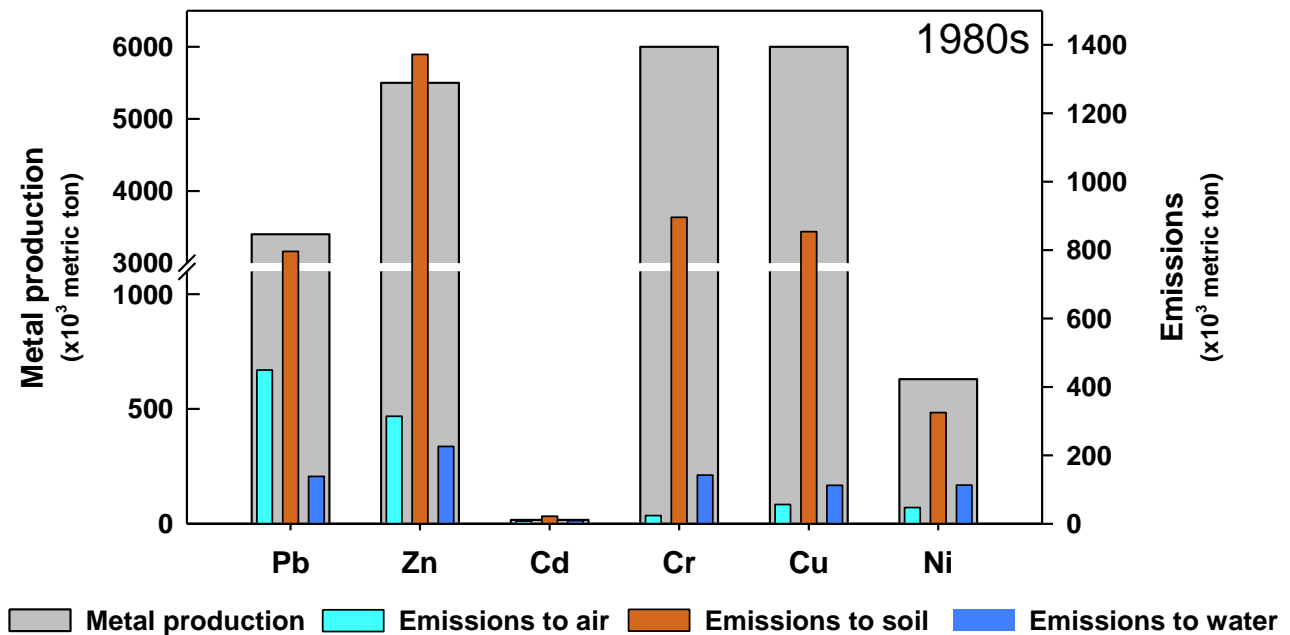


Figure I-3: La production primaire mondiale et l'émission de six métaux (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) pendant des années 1980 (Callender, 2003).

En ce qui concerne les éléments inorganiques, l'érosion puis le transport par les vents et l'activité volcanique sont deux sources naturelles de ces éléments vers l'atmosphère. Les activités industrielle et minière quant à elles émettent dans l'atmosphère notamment des éléments métalliques à travers des processus métallurgiques ou par des particules chargées de métaux. Le dépôt atmosphérique constitue ainsi la deuxième source d'apport de contaminants inorganiques dans le milieu naturel, après l'apport fluvial (Callender, 2003).

Un exemple peut être le transport atmosphérique comme un des chemins majeurs de la dispersion du plomb due à la combustion du charbon, à son utilisation dans l'essence, à l'industrie du métal et à l'incinération des déchets (Callender, 2003; Elbaz-Poulichet et al., 2011). Le traçage des sources du Pb dans l'environnement peut être réalisé par l'analyse des isotopes stables du Pb dans différents compartiments écosystémiques.

I-1.1.4. Interaction colonne d'eau/sédiment

L'interaction entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau est contrôlée par différents transferts. Dans le transfert sédiment-eau, de nombreux processus sont à prendre en compte : (i) mobilisation ou immobilisation élémentaire entre les particules sédimentaires et l'eau interstitielle (Couture, Gobeil, et al., 2010; Dang et al., 2014) (ii) diffusion d'éléments dissous entre les sédiments et la colonne d'eau (Bruland and Lohan, 2003; Rigaud et al., 2013), (iii) remobilisation de particules vers la colonne d'eau (Saulnier and Mucci, 2000; Ho et al., 2012) (iv) répartition entre les particules remobilisées et la fraction dissoute (Cappuyns and Swennen, 2005). A l'inverse, l'apport des particules inorganiques ou des matières organique et nutritive [d'origine terrestre (allochtone) ou marine (autochtone)] pourrait amplifier l'activité diagenétique en amplifiant la réactivité biogéochimique (Bianchi et al., 2002, 2007; Magni and Montani, 2006; Nicolau et al., 2006; Anschutz et al., 2007; Gao et al., 2009; Dang et al., 2014).

La mobilité des éléments lors de ces transferts est complexe à prévoir et dépendante de nombreux processus physiques et biogéochimiques. Ces points seront détaillés et discutés au cours de ce travail.

I-1.2. Les éléments traces métalliques et métalloïdes

Parmi les polluants existants en milieu naturel, les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) constituent un groupe important de contaminants ubiquistes, abondants et non-dégradables. Ces éléments sont présents dans le milieu soit par l'altération naturelle des roches, soit par les activités anthropogéniques. Parmi ces métaux (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn ...) et métalloïdes (As, Sb ...), certains sont des oligo-éléments (Cu, Zn...), donc indispensables à la croissance cellulaire à faible teneur mais pouvant devenir toxiques à forte concentration ; alors que d'autres n'ont pas d'effet bénéfique connu et peuvent devenir toxiques à de très faibles concentrations (Hg, Pb ...).

La présence en forte concentration d'un élément dans un milieu environnemental peut être d'origine naturelle [par exemple : forte concentration d'As dans des nappes phréatique du Bangladesh, d'Inde ou du Vietnam (Smedley and Kinniburgh, 2002; Charlet et al., 2007; Garnier et al., 2011)]. Ces cas restent rares et les sources anthropiques constituent souvent la cause majeure des pollutions : activités agricoles (engrais), métallurgiques (mines, fonderies), énergétiques (essence plombée, batteries), industrielles (électronique) et urbaines [par

exemple : contamination de la Seine et la Gironde (Chiffolleau et al., 2008; Larrose et al., 2010)].

Si ces éléments existent sous forme « ions libre » (M^{n+}) à de très faibles concentrations dans le milieu naturel, ils sont présents majoritairement sous des formes complexées avec des ligands inorganiques ou organiques (section I-1.2.). La forme ion libre est généralement considérée comme la forme la plus biodisponible, notamment vis-à-vis des organismes phytoplanctoniques (Bruland and Lohan, 2003). Certains mécanismes d'assimilation reposent sur la similarité chimique entre les métaux divalents et Ca^{2+} (Markich and Jeffree, 1994). En parallèle, des formes complexées des ETMM peuvent être aussi biodisponibles, notamment certains complexes organiques (ETMM lié à des sidérophores, ou ETMM accumulé dans le biota) (Wang et al., 1995; Vicente-Martorell et al., 2009; Strady et al., 2011). La contamination du milieu par les ETMM peut ainsi être intégrée dans la chaîne alimentaire et amplifiée par la bioaccumulation (Watras et al., 1998; Bocher et al., 2003; Majer et al., 2014).

La compréhension du cycle des ETMM dans le milieu naturel est donc indispensable à une gestion et une restauration efficace de la qualité des écosystèmes naturels.

I-1.3. *Devenir et spéciation des éléments dans la colonne d'eau*

La concentration et la distribution des éléments dans la colonne d'eau côtière sont le résultat d'un grand nombre de processus. La nature des sources et leur contribution détermine la quantité d'entrée globale dans le système. Ces processus peuvent être classés en deux grands types :

- (i) enlèvement des éléments de l'eau de mer (sorption, assimilation biologique...). Des éléments de type nutriments, oligo-éléments (Fe, Mo, Zn...) sont majoritairement enlevés par assimilation biologique tandis que Al, Pb, ... sont plutôt enlevés par sorption (Bruland and Lohan, 2003)
- (ii) désorption élémentaire des particules. Ce dernier a lieu notamment au cours du mélange estuarien et la compétition des ions majeurs est responsable de la libération des éléments liés faiblement à la surface particulaire (Elbaz-poulichet, 2005; Oursel et al., 2013).

Ces comportements généraux sont caractérisés spécifiquement dans la colonne d'eau océanique avec des distributions de type (i) "conservatif" [faible affinité avec les particules, temps de résidence océanique important : Sb, Rb...(Bruland and Lohan, 2003)], (ii) "nutritif"

(éléments assimilés dans la couche de surface par les phytoplanctons et libéré au fond par minéralisation bactérienne : Si, Zn, ...) et (iii) "enlèvement" (scavenged-type, éléments avec forte affinité vis-à-vis des particules comme Al). Pour le milieu côtier, la faible profondeur de la colonne d'eau, la complexité des processus de mélange et l'impact anthropique ne permettent pas facilement d'identifier distinctement ces comportements.

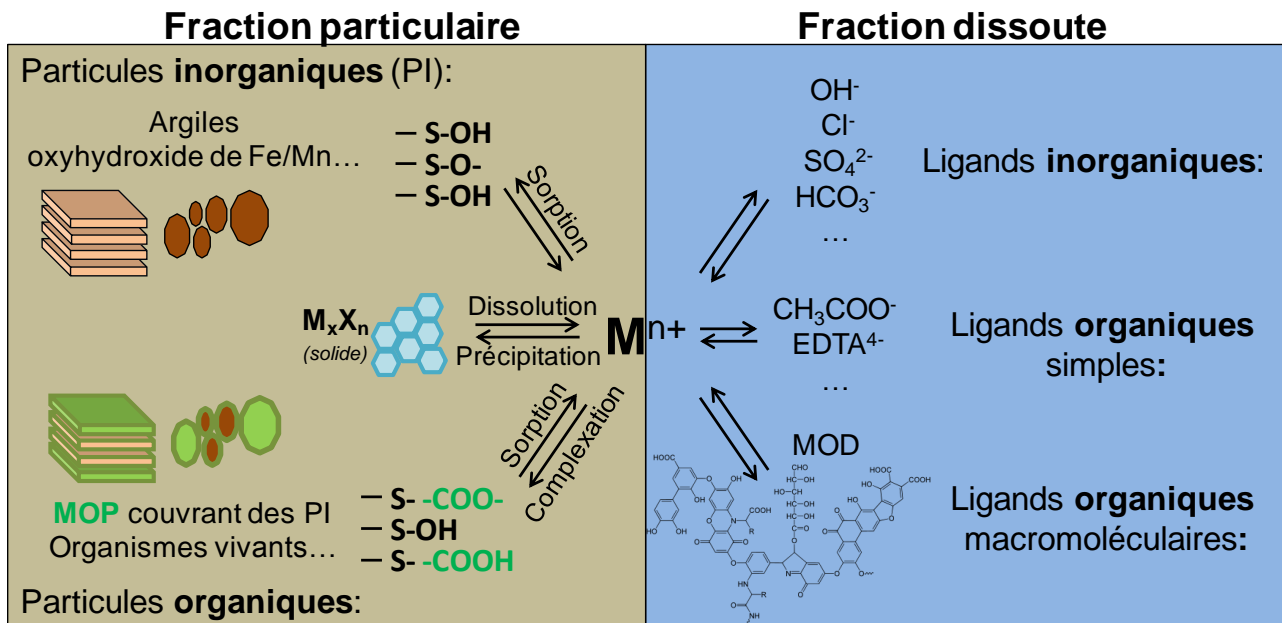


Figure I-4: Représentation schématique de la spéciation d'un cation et mécanismes mis en jeu dans sa répartition solide/liquide. Des voies similaires sont envisageables pour des anions, oxyanions/oxyations.

Dans la fraction dissoute, la spéciation chimique d'un élément (représentant l'ensemble des formes chimiques présentes dans le milieu) est difficilement quantifiable. Des techniques analytiques permettent seulement de connaître la concentration totale et rares sont celles capables de renseigner directement la spéciation détaillée (ex. électrochimie). Une alternative repose sur l'utilisation d'outils de modélisation, permettant de calculer la répartition des espèces en fonction des conditions du milieu (paramètres physico-chimiques, concentrations totales des éléments). Dans une eau douce, les ions majeurs sont principalement Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺/HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻ (Gaillardet et al., 2003). Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Sr²⁺/B(OH)₃/Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Br⁻, CO₃²⁻, F⁻, OH⁻ sont les ions majeurs présents dans une eau de mer (Millero et al., 2008). Les éléments nutritifs et traces vont alors former des complexes avec ces ions majeurs environnant ou entre eux, par le biais de différentes réactions chimiques (*Fig-I-4*). La matière organique (représentant l'ensemble des molécules organiques dans un milieu donné) est également un ligand important en raison

notamment de la présence de groupements carboxylique, phénolique ou thiols (Perdue and Ritchie, 2003; Ritchie and Perdue, 2003; Louis et al., 2009; Mounier et al., 2011). Par rapport à la fraction particulaire des éléments, la fraction dissoute est en général considérée comme plus bio-disponible pour des organismes vivants, notamment le plancton et les micro-organismes (Mason and Jenkins, 1995; Vicente-Martorell et al., 2009), même si certaines formes (ex. complexes organiques des métaux traces) sont peu assimilables.

Un élément présent dans la fraction dissoute peut également réagir avec des particules inorganiques (argiles, oxyhydroxide de fer), ou des particules mixtes (organique couvrant celles inorganiques) via des processus de sorption. Les sites de sorption sur des argiles ou oxydes de Fe sont en général considérés comme des fonctions hydroxyl [-OH, (Manning and Goldberg, 1996; Reich et al., 2010)] tandis que les sites organiques sont généralement des fonctions acides carboxylique ou phénolique (Ritchie and Perdue, 2003). Inversement, un élément préalablement adsorbé sur des particules peut être désorbé. Des mécanismes de précipitation/dissolution sont également en jeu pour contrôler la mobilité élémentaire. La fraction particulaire peut être également assimilée par certains organismes (moules, poissons) participant ainsi au transfert des éléments qui y sont associés (Gagnon and Fisher, 1997; Eggleton and Thomas, 2004). Le temps de transit des particules dans la colonne d'eau dépend de leur taille (Eisma et al., 1996; Oursel et al., 2014), les sédiments marins constituant le réceptacle ultime de ces particules (Fütterer, 2006). L'enfouissement particulaire avec le temps fait de ce compartiment un archive historique, un moyen de tracer des sources élémentaires (naturelles ou anthropiques) du passé (McManus and Berelson, 1998; Couture et al., 2008; McKay and Pedersen, 2008; Tessier et al., 2011; Elbaz-Poulichet et al., 2011; Pougnet et al., 2014).

I-2. Compartiment sédimentaire

Des sédiments sont donc le réceptacle final des transferts particulaires dans un système. En fonction des sources de matière déposée, les sédiments ont des caractéristiques différentes et donc les processus biogéochimiques y ayant lieu sont également différents.

I-2.1. Sources des sédiments en milieu marin

Les sédiments marins sont hétérogènes et leur composition est étroitement liée à leurs sources et à leur localisation géographique. Quatre classes de sédiments peuvent être distinguées (Li and Schoonmaker, 2003; Fütterer, 2006).

I-2.1.1. Sédiments lithogènes

L'origine des sédiments lithogènes est liée aux sources détritiques, i.e. l'érosion des roches continentales couplée au transport éolien ou fluvial particulaire. L'apport majeur des particules terrigènes se fait par voie fluvial dont le débit contrôle la taille et donc la composition minérale des particules déchargées mais également la quantité des éléments traces (Elbaz-poulichet, 2005). Ces particules transportées par les rivières présentent en général une large variété de taille (μm - mm) tandis que celles transportées par le vent sont des micro-particules ($<80 \mu\text{m}$, majoritairement la fraction limon ou argile) (Fütterer, 2006). Le transport éolien des particules constitue une dispersion sur de grandes distances et les zones les plus impactées sont celles proches des zones semi-aride et aride (Sahel, désert de Sahara, Asie centrale...). L'apport particulaire par transport des icebergs ou activité volcanique est en général mineur (Fütterer, 2006). La fraction lithogénique des sédiments est généralement enrichie en zone côtière ou dans des zones de transport hydro-sédimentaire face à de grands fleuves.

Des sédiments lithogènes sont majoritairement composés de quartz, de calcite, d'aluminosilicates (feldspars, argiles) et d'oxydes de Fe, Ti... Les argiles lithogéniques sont généralement de type illite, chlorite, kaolinite ou smectite (Li and Schoonmaker, 2003; Fütterer, 2006). Ces constituants représentent une grande proportion des sédiments fins (Fütterer, 2006) et jouent un rôle important géochimiquement grâce à leur grande surface spécifique [$30\text{-}600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (Manning and Goldberg, 1997; Dixit and Hering, 2003; Fütterer, 2006)] et à de forte affinité avec les ions (Kostka and Luther, 1994; Lenoble et al., 2002; Naylor et al., 2004; Ponthieu et al., 2006; Pédrot et al., 2008).

I-2.1.2. Sédiments biogènes

Les sédiments biogènes comprennent des matériaux solides formés dans la biosphère. Ce sont des fragments d'enveloppe extérieure des organismes vivants (i.e. frustules des diatomées, coquillage des mollusques, structure calcaire des coraux...). Ces biominéraux traduisent la formation et l'évolution des formes de vie en réponse aux changements climatiques et environnementaux. L'accumulation des biominéraux dans des sédiments fait d'eux une archive archéologique de l'évolution des espèces (Skinner and Jahren, 2003).

Les biominéraux connus comme composants majeurs des sédiments biogènes sont des matériaux carbonatés (calcite, aragonite), sulfatés (barite, celestite) ou siliceux (opale) (Li and Schoonmaker, 2003; Skinner and Jahren, 2003; Fütterer, 2006). Les matériaux carbonatés, spécifiques de la structure solide des coraux et mollusques sont majoritairement des formes de carbonates de calcium, sous forme cristalline (calcite) ou polymorphisme (aragonite, vaterite) avec divers degrés de substitution par des atomes de Sr, Mg, Ba... (Skinner and Jahren, 2003). L'opale ou silice biogénique (SiO_2 hydraté, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est le biominéral spécifique des phytoplanctons (diatomées, silicoflagellés), et zooplanctons (radiolaires) en composant le frustule externe des diatomées et l'endosquelette des radiolaires et silicoflagellés (Li and Schoonmaker, 2003).

Contrairement aux sédiments lithogènes, la proportion des sédiments biogènes augmentent avec la distance côte-large. Les planctons bio-minéralisant Ca et Si (certaines algues, coccolithophoridés et diatomées) dominent majoritairement dans les zones photiques présentant une épaisseur d'environ 100 m. Les foraminifères calcaires, les radiolaires siliceux et silicoflagellés, ayant un mode de vie soit benthique soit planctonique, font plutôt des sédiments marins profonds leur habitat (Skinner and Jahren, 2003; Fütterer, 2006). Le dépôt des ces organismes constitue majoritairement des sédiments biogéniques.

I-2.1.3. Sédiments hydrogènes et cosmiques

Les sédiments hydrogènes et cosmiques constituent une fraction mineure parmi les différents types de sédiments. Les sédiments hydrogènes comprennent des minéraux authigéniques, formés directement dans l'eau de mer. Ce sont des oxydes ou oxyhydroxides de Fe/Mn, argiles (montmorillonite, nontronite, glauconite, zeolite...) et la Barite (Li and Schoonmaker, 2003; Fütterer, 2006). Ces minéraux (notamment des oxyhydroxides de Fe/Mn) sont surtout présents dans les eaux profondes [e.g. >4000m pour des nodules et >1000

m pour des croûtes de manganèse... (Glasby, 2006)]. Les sédiments cosmiques constituent des débris macroscopiques de météorites, sous formes de sphérules métalliques (Fe, Ni) ou silicatés [(Mg,Fe)₂SiO₄ ou (Mg,Fe)₂Si₂O₆, (Li and Schoonmaker, 2003)]. Ces types de sédiments ne sont donc pas récurrents dans des zones côtières.

I-2.2. Classification sédimentaire

Les critères permettant de classer les sédiments se basent sur leurs caractéristiques de bases : origine, distribution des classes de taille, composition chimique et minéralogique... En général, deux classes de sédiments, étroitement liées aux sources d'apport sont proposées : les sédiments terrigènes et les sédiments pélagiques (Fütterer, 2006; Cojan and Renard, 2013).

Les sédiments terrigènes sont majoritairement constitués de sable, limon et argile transportés par les rivières mais aussi d'une fraction de matériaux biogènes (coquille...). Ce type de sédiment n'est pas seulement limité aux zones côtières mais peut aussi s'étendre jusqu'au plateau continental en fonction des courants. Les conditions hydrodynamiques influencent (i) la distribution par taille des sédiments terrigènes, variant sur une large gamme : graviers (> 2 mm), sable (2-0,06 mm), limon (0,06-0,004 mm) et argile (< 4 µm) (Fütterer, 2006) et aussi (ii) la vitesse de sédimentation (< 1 mm à plusieurs dm par an).

A l'inverse des sédiments terrigènes, les sédiments pélagiques sont caractérisés par une grande fraction de minéraux hydrogènes, cosmiques et de débris biogènes planctoniques. Les particules déposées sont de taille très faible (< 3 µm) et leur vitesse de sédimentation sont très faibles (mm kan⁻¹) (Li and Schoonmaker, 2003).

I-2.3. Processus physiques et biogéochimiques sédimentaires et dynamique des éléments

Les processus ayant lieu dans les sédiments sont très divers et complexes, couvrant des phénomènes physiques (diffusion, advection, compaction...), chimiques (oxydoréduction, sorption, dissolution/précipitation...), géologiques (précipitation, cristallisation des minéraux et des roches sédimentaires, pétrographie et pétrologie...) et biologiques (oxydation biologique de la matière organique sédimentaire, méthanisation...). Ces processus sont étroitement liés entre eux et jouent un rôle majeur dans le contrôle de la dynamique et le cycle sédimentaire des éléments.

Les sédiments de surface (premiers 50 cm) constituent la couche d'interaction majeure avec la colonne d'eau. Cette zone est une zone biogéochimiquement intéressante en raison du dépôt de matières « fraîches » et réactives (Martin and Sayles, 2003). En raison de la faible épaisseur des sédiments, des processus physiques d'advection et de compaction peuvent être considérés comme négligeables sous réserve de vérification de l'hypothèse à l'aide d'une équation faisant intervenir la vitesse de sédimentation, l'épaisseur des sédiments considérés et le coefficient de diffusion moléculaire dans le sédiment des espèces chimique étudiées (section II-3.1.) (Boudreau, 1997; Couture, Gobeil, et al., 2010; Dang et al., 2014). Par contre, les processus biogéochimiques sont très réactifs et caractéristiques d'un système complexe. Trois processus majeurs, susceptibles de contrôler la dynamique sédimentaire et la mobilité des éléments dans l'écosystème côtier sont la diagenèse précoce, la diffusion et la remise en suspension des sédiments. Des processus biologiques (bioturbation, bioirrigation) seraient négligeable dans la rade de Toulon en raison de la faible présence des populations benthiques.

1-2.3.1. Diagenèse précoce

La diagenèse précoce est l'ensemble des processus biogéochimiques issus de la minéralisation bactérienne de la matière organique sédimentaire (MOS). Ce processus d'oxydation de la MOS contrôle la dynamique d'un grand nombre d'éléments/espèces chimiques : (i) des éléments composant la MO sont mobilisés quand cette dernière est dégradée [C, N, Si, P...(Hammond et al., 1999; Anschutz et al., 2007; Metzger et al., 2007)], (ii) des éléments-oxydants utilisés pour minéraliser la MO [O, N, Mn, Fe...(Thamdrup et al., 1994; Dang et al., 2014)] et (iii) des éléments ayant une affinité avec des phases sédimentaires transformées lors de la diagenèse [As ou Co vis-à-vis des oxydes de Mn/Fe (Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014)]. Le cycle du carbone dans les sédiments se répercute donc sur la dynamique d'un grand nombre d'éléments.

a. La minéralisation de la matière organique sédimentaire

La matière organique sédimentaire (MOS) provient des sources autochtone (biomasse production primaire, section I-1.1.2) ou allochtone (apport fluvial, section I-1.1.1b) avec des caractéristiques structurales spécifiques [ratio des éléments constitutifs (Ruttenberg and Goñi, 1997; McGroddy et al., 2004), des propriétés optiques induites par des structures et fonctions moléculaires (Burdige et al., 2004), ...]. Le cycle propre de la MOS comprend deux grands processus : minéralisation et préservation. La première consiste à la dégradation

bactérienne et la deuxième protège la MOS de la minéralisation à travers des processus de géopolymérisation ou préservation sélective (Burdige, 2007; Zonneveld et al., 2010). Le carbone organique particulaire (COP) est oxydé, conduisant au produit final (du dioxyde de carbone ou carbone inorganique dissous (CID)), la fraction de carbone organique dissous (COD) restant dans l'eau interstitielle étant considérée comme fraction biologiquement réfractaire et préservée de la diagenèse (Burdige, 2002). Ce processus a été décrit par le "modèle de taille et réactivité dans l'eau interstitielle" (PoreWater Size/Reactivity : PWSR, *Fig. I-5*) (Alperin et al., 1994; Burdige and Gardner, 1998).

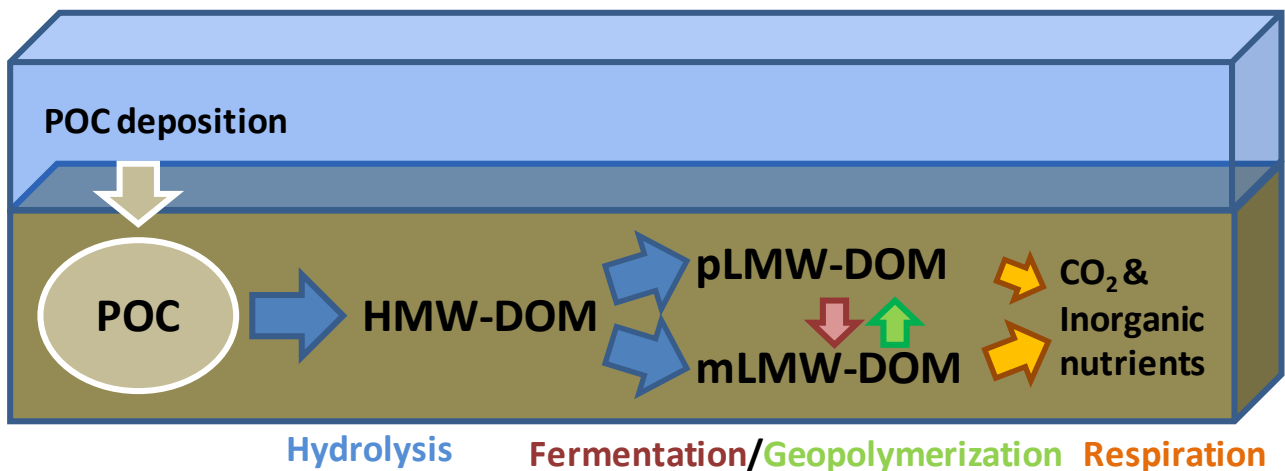


Figure I-5: Représentation schématique du modèle PWSR, adapté de Burdige et Gardner (1998).

D'après ce modèle, le carbone organique particulaire déposé est hydrolysé en matière organique de grand poids moléculaire (HMW-DOM, High Molecular Weight-Dissolved Organic Matter). Cette fraction est ensuite dégradée en matière organique de plus petit poids moléculaire (LMW-DOM, Low Molecular Weight-Dissolved Organic Matter). Cette dégradation peut produire des fractions de LMW-DOM monomérique ou polymérique (mLMW-DOM ou pLMW-DOM, respectivement). La minéralisation bactérienne de la mLMW-DOM en CID est énergétiquement plus favorable et plus rapide par rapport à la réactivité du pLMW-DOM (Burdige and Gardner, 1998). La transformation pLMW-DOM en mLMW-DOM est possible et réversible à travers des processus de fermentation ou de géopolymérisation (*Fig. I-5*). Cette distribution de taille moléculaire a été vérifiée par ultrafiltration sur membrane avec séparation séquentielle des classes de taille (Burdige and Gardner, 1998). La LMW-DOM est en général considérée comme la fraction dont le poids moléculaire est inférieur à 3kDa et représente la fraction majoritaire de la matière organique dissoute dans l'eau interstitielle (Burdige and Gardner, 1998). La proportion de la fraction

LMW-DOM est plus importante en milieu côtier estuarien que sur le plateau continental [~85-90% par rapport à ~60-70%, (Burdige and Gardner, 1998)]. Cette différence provient probablement de la source de la MOS du site étudié. La MO terrestre est considérée comme moins réactive à la minéralisation que la MO marine, due à la résistivité de la structure moléculaire [riche en lignine et cellulose des plantes vacuolaires terrestres ou macrophytes aquatiques (Onstad et al., 2000; Zhang et al., 2013)]. Cette MO terrestre est donc plus préservée [~33-50%, (Burdige, 2007)] et est enfouie dans les sédiments profonds par rapport à la MO marine [~3-10 % de MO préservée dans des sédiments pélagiques (Martin and Sayles, 2003)]. En plus du facteur spatial, la variation temporelle influence également le cycle du carbone sédimentaire. La variation de la température, de l'apport en MO et de l'activité biologique influence l'intensité de la diagenèse (Arnosti et al., 1998; Magni and Montani, 2006; Gao et al., 2009; Robador et al., 2010). La variation de la température de la colonne sédimentaire est couplée à celle de la colonne d'eau avec une certaine inertie proportionnelle à la profondeur de la couche sédimentaire (Beck et al., 2008). La température amplifie directement l'activité biologique des micro-organismes fermentatifs et le taux d'hydrolyse enzymatique de la MOS (Alperin et al., 1994; Arnosti et al., 1998; Jørgensen, 2006; Robador et al., 2010) et contrôle ainsi indirectement le cycle de minéralisation du carbone sédimentaire. Une augmentation importante de l'activité diagénétique liée aux communautés des micro-organismes spécifiques des sédiments très profonds et anoxiques a été notée jusqu'à 5 m de profondeurs pour des sédiments intertidaux (Wilms et al., 2006; Beck et al., 2008). L'activité diagénétique croissante peut être également liée à un apport de matière organique fraîche dont l'hydrolyse fournit des substrats pour des communautés bactériennes. Cette MO peut également provenir des apports fluviaux (MO allochtone) ou de bloom phytoplanctonique (MO autochtone).

b. *Zonation séquentielle des accepteurs d'électrons (oxydants)*

L'oxydation diagénétique de la matière organique sédimentaire nécessite des transferts d'électron donc une séquence des oxydants mis en jeu. Les réactions d'oxydoréduction suivent un ordre de décroissance du rendement énergétique. L'ordre des accepteurs d'électrons est : O_2 , NO_3^- , Mn^{IV} , Fe^{III} et enfin SO_4^{2-} (*Fig. I-6*). Dans des sédiments profonds où la totalité des sulfates sont consommés, la méthanogénèse succède à la diagenèse précoce et le carbone (CO_2 ou des petites molécules organiques : CH_3COOH , $HCOOH$, CH_3OH) est oxydé pour former du méthane (Rullkötter, 2002).

Pour un milieu côtier ouvert dont la colonne d'eau est oxygénée, la respiration aérobie a lieu dans les premiers millimètres du sédiment de surface (Gao et al., 2009; Rigaud et al., 2013), caractérisant la zone oxic. L'oxygène contribue en grande partie à oxyder la matière organique et cette contribution varie spatialement [90-99% pour des sédiments pélagiques et ~67-97% pour des sédiments terrigènes (Martin and Sayles, 2003)]. Cette différence est due à la variation de la réactivité de la MO et de l'apport des oxydes de Fe et de Mn (section I.2.2). La profondeur de pénétration de l'oxygène dans des sédiments est dépendante de la diffusion moléculaire d'O₂ et de la réactivité diagénétique. Ces deux processus sont directement ou indirectement liés à la température de la colonne d'eau, à l'activité bactérienne et à l'apport en matière organique (section I.2.3.1).

L'oxygène ne sert pas seulement comme oxydant unique à la minéralisation de la MOS mais est également utilisé à l'oxydation de l'ammonium, des formes réduites de Mn et Fe et des sulfures dissous. Ces derniers sont produits dans la colonne sédimentaire et, par diffusion verticale, migrent vers l'interface ou vers le fond de la colonne sédimentaire. Ce flux diffusif des éléments réduits vers l'interface est contraint par la présence des oxydants du niveau supérieur de la séquence et notamment de l'oxygène. Le cycle de réduction-réoxydation conduit au fait que ces éléments (nitrate, oxyde de manganèse et de fer, voire sulfate) peuvent être utilisés plusieurs fois pour la diagenèse avant d'être enfouis (Martin and Sayles, 2003).

La fin de la zone oxic marque le début de la zone suboxic où la réduction des oxydes de manganèse et des nitrates se produit. L'ordre de ces deux zones n'est pas totalement distinct (*Tableau I-3*) (Jørgensen, 2006; Schulz, 2006). Ces réactions considèrent le diazote comme produit final. Le cycle complet de l'azote (diazote/ammonium/nitrite/nitrate) sera présenté dans la section suivante. Les oxydes de manganèse(IV) sont également utilisés comme accepteur d'électron, cette réaction conduisant à la dissolution de ces derniers pour produire du Mn dissous dans l'eau interstitielle. Le Mn²⁺ ainsi produit diffuse vers l'interface eau/sédiment (IES) et vers le fond des sédiments. Le premier flux résulte dans la réoxydation de Mn²⁺ en oxydes de Mn qui peuvent par la suite être à nouveau utilisés pour la diagenèse. Le deuxième flux est limité par la coprécipitation du Mn sous d'autres formes (carbonates ou sulfure de Mn) (Thamdrup et al., 1994) ou l'adsorption sur d'autres phases minérales (ex. oxydes de fer) (Tankere-Muller et al., 2007).

Tableau I-3: Séquence des réactions diagenétiques oxydant la matière organique avec l'enthalpie libre standard correspondante selon deux expressions complète et simplifiée (Jørgensen, 2006; Schulz, 2006). Les lignes discontinues délimitent dans l'ordre vertical les zones oxique, suboxique, anoxique et méthanogénique.

	Réactions diagenétiques avec ΔG° (kJ mol ⁻¹) (Schulz, 2006)		Réactions diagenétiques avec ΔG° (kJ mol ⁻¹) (Jørgensen, 2006)	
Zone oxique	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2$ $\rightarrow 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122 \text{ H}_2\text{O}$	-3190	$(\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2$ $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-479
Zone suboxique	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2 + 472 \text{ H}^+$ $\rightarrow 106 \text{ CO}_2 + 236 \text{ Mn}^{2+} + 8 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 366 \text{ H}_2\text{O}$	-3090	$5(\text{CH}_2\text{O}) + 4 \text{ NO}_3^-$ $\rightarrow 2 \text{ N}_2 + 4 \text{ HCO}_3^- \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-453
	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 84.8 \text{ HNO}_3$ $\rightarrow 106 \text{ CO}_2 + 42.4 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 148.4 \text{ H}_2\text{O}$	-2750	$5(\text{CH}_2\text{O}) + 3 \text{ CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ MnO}_2$ $\rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 4 \text{ HCO}_3^-$	-349
	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 212 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 848 \text{ H}^+$ $\rightarrow 106 \text{ CO}_2 + 424 \text{ Fe}^{2+} + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 530 \text{ H}_2\text{O}$	-1410	$(\text{CH}_2\text{O}) + 7 \text{ CO}_2 + 4 \text{ Fe}(\text{OH})_3$ $\rightarrow 4 \text{ Fe}^{2+} + 8 \text{ HCO}_3^- + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-114
Zone anoxique	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 53 \text{ SO}_4^{2-}$ $\rightarrow 106 \text{ CO}_2 + 53 \text{ S}^{2-} + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106 \text{ H}_2\text{O}$	-380	$2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-}$ $\rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{ HCO}_3^-$	-77
Zone méthanogénique	$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ $\rightarrow 53 \text{ CO}_2 + 53 \text{ CH}_4 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	-350	$4 \text{ H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-136

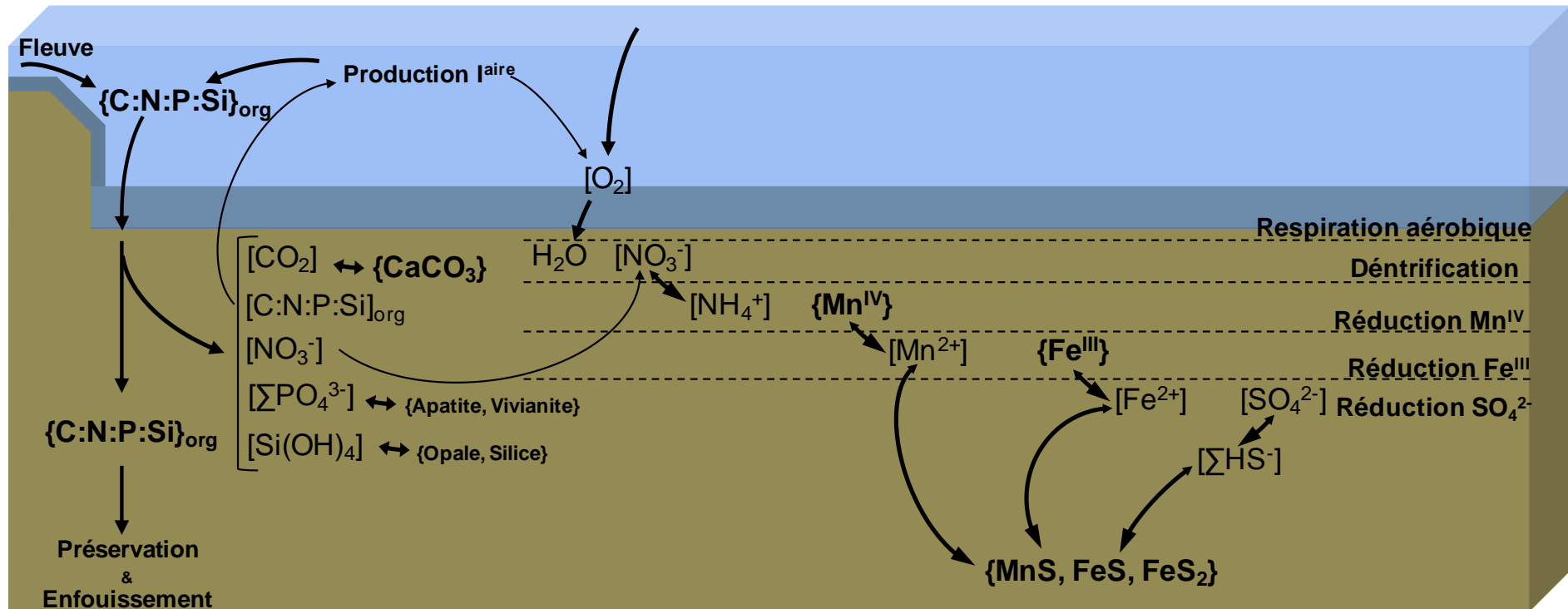


Figure I-6: Bilan des transferts élémentaires entre compartiments côtiers et zonation verticale des réactions de transfert d'électron servant à l'oxydation de la matière organique sédimentaire. Les éléments entre accolades et crochets correspondent respectivement aux fractions solides et dissoutes.

Après cette zone suboxique, la réduction des sulfates en sulfure débute, constituant la zone anoxique des sédiments. L'affinité des sulfures vis-à-vis des éléments chalcophiles, notamment Fe, les métaux (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn...) et certains métalloïdes (As, Sb, Se...) crée une zone d'enlèvement de ces derniers de la fraction dissoute. Concernant Fe, les minéraux Fe-S constituent un puits important pour cet élément. La formation de la pyrite (FeS_2), paramagnétique, stable résulte des transformations des minéraux amorphes (peu stable : Mackinawite), métastables (Pyrrhotite, Greigite) (Jørgensen and Kasten, 2006). Les minéraux amorphes/métastables de sulfure de fer constituent la fraction de sulfures extraite à l'acide (AVS, Acid-Volatile Sulfides) tandis que la pyrite est considérée comme la fraction réfractaire, réductible à chaud en milieu acide par une solution de Cr (II) (CRS : Chromium-Reducible Sulfur) (Allen et al., 1993; Haese et al., 2000; Billon et al., 2002; Paul et al., 2009). Le cycle sédimentaire de S peut également contrôler celui de Ba à travers le cycle du sulfate de barium (Barite), considéré comme traceur paléocéanographique de la production primaire (Dehairs et al., 1991; McManus and Berelson, 1998). La réduction des sulfates dans l'eau interstitielle induit une sous-saturation de la Barite et donc la dissolution de cette dernière (von Breyman et al., 1992). La fin de la zone de sulfate dissous est en général marquée par un front de Barite authigénique. Cette réactivité de la Barite dans des sédiments remet en cause son utilisation comme proxy de la paléo-productivité primaire (McManus and Berelson, 1998).

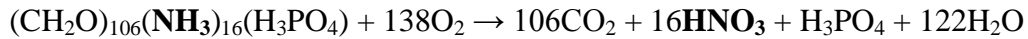
La dernière étape de la diagenèse marque le début de la méthanogénèse, la réaction dont le rendement énergétique réactionnel est le plus faible. La méthanogénèse est ubiquiste dans les milieux aquatiques et notamment au niveau des sédiments terrigènes des plateaux continentaux en raison de l'apport suffisant de MOS (Rullkötter, 2002). Le processus utilise en général le dioxyde carbone et des petites molécules organiques (acétate, méthanol...) et le proton pour former du méthane (Jørgensen and Kasten, 2006). Ce processus a lieu dans des couches de sédiments très profondes et donc ne sera pas discuté au cours de ce travail.

c. Diagenèse des éléments nutritifs, composants de la matière organique

La matière organique naturelle est composée majoritairement de C, N, P et également de Si pour la MO issue de blooms de diatomées (Redfield et al., 1963; Brzezinski, 1985; Yool, 2003; McGroddy et al., 2004). La photosynthèse et la minéralisation de la matière organique sont des processus inverses (Rullkötter, 2002; Schulz, 2006).

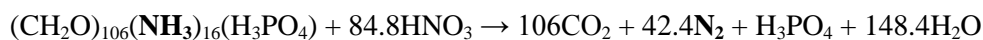
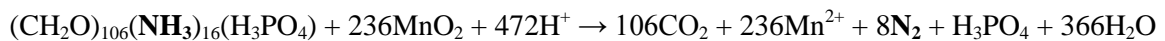
 Cycle sédimentaire de l'azote :

Le début de la séquence des réactions diagénétiques consiste en la respiration oxygène et la nitrification (NF):



Ce processus comprend plusieurs étapes intermédiaires dont la première est la désamination lors de l'hydrolyse de la MOS. L'ammonium dans l'eau interstitielle est ensuite oxydé en nitrite puis nitrate par des bactéries nitrifiantes (Nitroso-) et nitrifiantes (Nitro-) en consommant l'oxygène. Ces bactéries sont strictement aérobiques et cette spécificité explique le fait que cette réaction n'a lieu que dans la zone oxygène des sédiments (quelques mm de sédiments de surface) (Hensen et al., 2006). Cette réaction est également inhibée par la présence de sulfures dissous, même en faible concentration (Seitzinger, 1988).

Les réactions suivantes concernent la dénitrification (DNF):



Ce processus ne commence que dans des sédiments sous la zone de pénétration de l'oxygène par des bactéries facultativement aérobiques. La réaction de réduction des nitrates en diazote comprend plusieurs étapes (nitrites puis protoxyde d'azote). La réaction est dépendante de plusieurs facteurs : température, profondeur de la colonne d'eau, concentration en nitrate et en oxygène et aussi apport de MO (Hensen et al., 2006; Heiss et al., 2012). La présence de sulfures réduit effectivement la réduction des nitrates en nitrite (Porubsky et al., 2009). Les sources de nitrate servant à la dénitrification sédimentaire sont du nitrate directement diffusé de la colonne d'eau dans des sédiments ou du nitrate préalablement oxydé par la nitrification. Cette réaction est récurrente dans la zone limitée entre la fin de zone de pénétration de l'oxygène et la zone de production des sulfures.

Dans le cycle de l'azote, deux autres processus peuvent également influencer le bilan des transferts entre les espèces chimiques azotées. La première est la réduction dissimilatrice de nitrate en ammonium (DNRA : Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium). Différente de la DNF avec des produits finaux gazeux (N_2O ou N_2) et non biodisponibles, la réaction DNRA est utilisée par des bactéries pour incorporer l'azote dans la biomasse. C'est la

raison pour laquelle cette réaction est également appelée la réduction assimilatrice dans la communauté francophone. Un deuxième processus est nommé l'oxydation anaérobie de l'ammonium (anamox : ANaerobic AMmonium OXYdation) couplant les nitrites et l'ammonium pour produire du diazote.

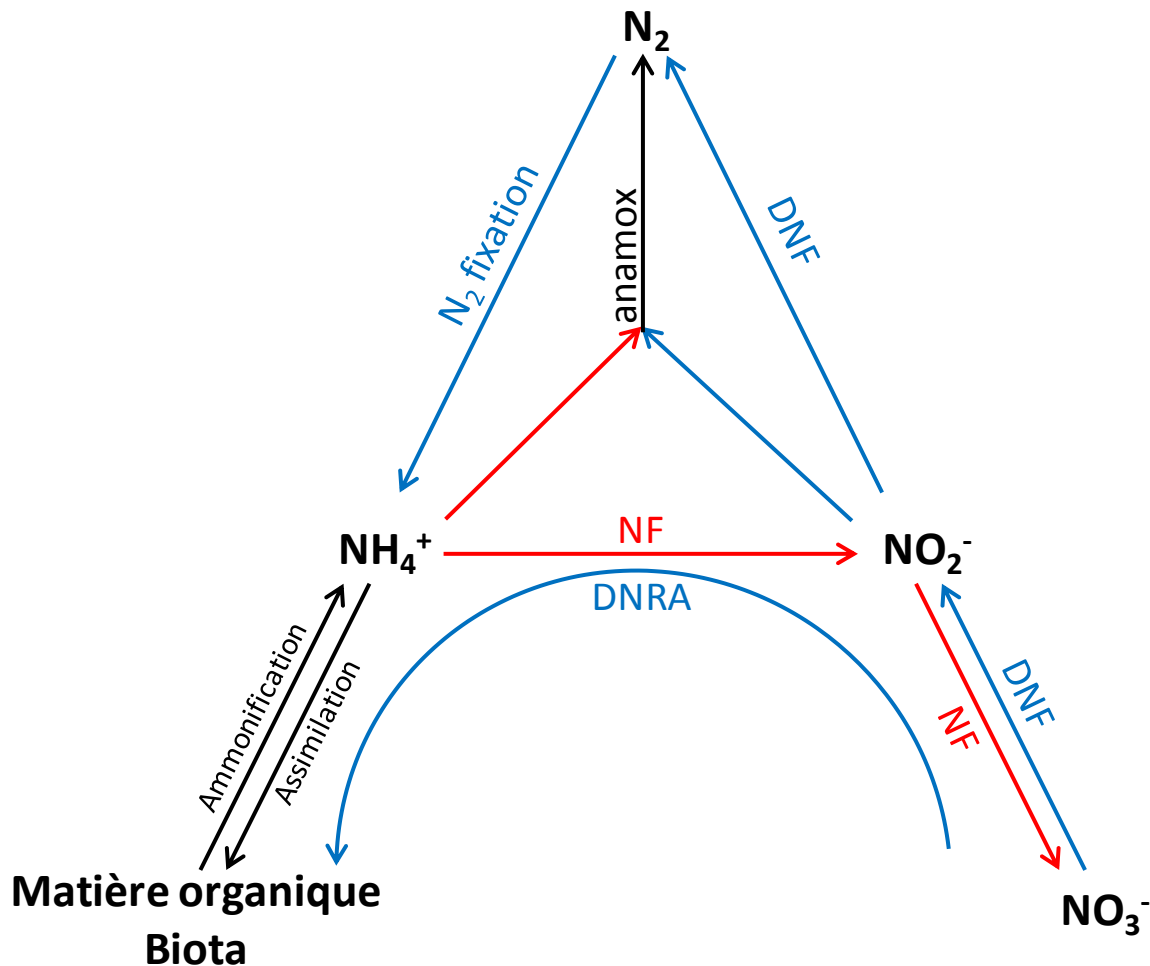


Figure I-7: Cycle sédimentaire d'azote, adapté de (Hensen et al., 2006; Porubsky et al., 2009). NF: Nitrification, DNF: Dénitrification, DNRA: Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium, anamax (ANAerobic AMonium OXYdation).

Ces processus de transformation bactérienne des produits azotés (nitrification/dénitrification/DNRA/anamax, *Fig. I-7*) contrôlent le cycle de l'azote à l'interface eau/sédiment jusqu'à la zone sulfidique des sédiments dû à l'inhibition réactionnelle des sulfures dissous. Le cycle de N dans des sédiments de surface génère un flux d'azote important du compartiment sédimentaire vers la colonne d'eau (Heiss et al., 2012; Zhou et al., 2014). La dénitrification pourrait mobiliser 20-50% de la quantité totale de N entrant dans les milieux estuariens (Seitzinger, 1988).

Dans des conditions de faibles activités biologiques (sédiments sulfidiques) ou de négligibilité de l'activité microbienne, l'ammonium libéré à partir de l'ammonification de la matière organique sédimentaire est considéré comme chimiquement inactif (faible adsorption, pas de réactivité vis-à-vis de la précipitation...) et est donc souvent utilisé comme traceur de la minéralisation de la matière organique (Ruttenberg and Berner, 1993; Anschutz et al., 2007).

Cycle sédimentaire du phosphore :

Comme l'azote, le phosphore est un constituant majeur de la matière organique avec une teneur toutefois moins importante (i.e. $C_{106}N_{16}P$ dans des planctons marins (Redfield et al., 1963) et $C_{1330}N_{31}P$ dans le feuillage des plantes terrestres (McGroddy et al., 2004).

Les sources de P dans le milieu sédimentaire sont soit organique (matière organique déposée) ou inorganique (lié aux particules lithogénique ou fraction authigénique: fraction « labile » ou incorporé dans des particules détritiques : fraction non-réactive) (Ruttenberg, 2003; Hensen et al., 2006). La fraction inorganique la plus importante du P est liée aux oxyhydroxides de Fe de part l'affinité importante entre ces éléments (Anschutz et al., 2007; Samadi-Maybodi et al., 2013). Liés aux sources de P dans les sédiments, les mécanismes de mobilisation du P dans l'eau interstitielle sont soit la minéralisation de la MO libérant le P d'origine organique ou soit la dissolution/altération des minéraux porteurs de P (i.e. dissolution des phases redox-sensible de P). Comme la dissolution des oxyhydroxides de Fe a lieu dans les sédiments de surface, la libération de la fraction de P d'origine inorganique serait majoritaire dans cette zone des sédiments alors que le P d'origine organique serait mobilisé le long de la carotte sédimentaire (Ruttenberg, 2003; Hensen et al., 2006).

Contrairement à l'azote, le P ne peut être utilisé comme accepteur d'électron mais des processus d'enlèvement de P dans l'eau interstitielle ont tout de même lieu : (i) assimilation biologique, (ii) adsorption sur phases solides ou (iii) formation des minéraux authigéniques (i.e. fluoroapatite) (Hensen et al., 2006).

Un protocole d'extraction séquentielle des sédiments a été mis en place (SEDEX (Ruttenberg, 1992)) permettant d'étudier la distribution de P (P adsorbé, P lié au Fe, minéraux authigénique, minéraux détritique et P organique). L'étape d'extraction à HCl 1M est la dernière étape permettant d'extraire les phases minérales de P avant extraction du P organique.

C'est ainsi la méthode permettant de distinguer les deux origines de P particulaire : organique et inorganique.

Cycle sédimentaire du silicium :

Les sources majeures du silicium dans des sédiments sont l'apport fluvial (silice des sédiments lithogènes, section I-2.1.1.) et la production primaire (notamment des diatomées, sédiments biogènes, sections I-1.1.2. et I-2.1.2.)

Le profile vertical-type des silicates dans l'eau interstitielle est caractérisé par une augmentation exponentielle pour atteindre une valeur maximale entre 5-15 cm (Martin and Sayles, 2003). Ce profile est induit par la dissolution de la silice biogénique comme source majeure (Tréguer et al., 1995; Dixit et al., 2001). Un profil de silicates présentant une asymptote pourrait suggérer un équilibre de solubilité. La solubilité de la silice amorphe et de la silice biogénique ont été estimée respectivement à 1090 μM et à 700 μM , à 1 atm et à 0°C (Willey, 1974; Dixit et al., 2001). Le rôle de l'aluminium dans les phases détritiques peut également contrôler d'une manière non-linéaire l'asymptote du profile de silicate par précipitation de silicate d'aluminium authigénique avant d'atteindre la solubilité de l'opale (Dixit et al., 2001; Martin and Sayles, 2003; Presti and Michalopoulos, 2008).

L'augmentation marquée de silicate dans la couche surface de sédiment crée un gradient de concentration entre l'eau interstitielle et l'eau de mer et ainsi un flux diffusif important vers la colonne d'eau. Ce flux a été estimé à 20 % de la quantité totale de Si biogénique déposé sur les sédiments des océans (Tréguer et al., 1995).

d. Diagenèse précoce des phases porteuses sédimentaires et des éléments traces

Dans le milieu côtier, les phases contenant Al, Mn, et Fe sont majoritairement issues d'apports fluviaux et éoliens (section I-2.1.1.) sous forme d'oxydes ou d'argiles. Ces phases sont connues pour leur grande capacité d'adsorption des éléments traces et de certain éléments nutritifs (P) (Polubesova and Nir, 1999; Lenoble et al., 2002; Ponthieu et al., 2006; Anschutz et al., 2007). Leurs dynamiques sédimentaires contrôlent également la mobilité d'autres éléments dans ce système.

Les oxydes de Fe et de Mn sont réduits par l'activité bactérienne (section I-2.3.1b) libérant Mn et Fe dissous. Le profil vertical-type de Fe/Mn dissous dans les sédiments marins comporte généralement un maximum proche de l'interface. Les éléments adsorbés ou

incorporés dans ces phases sont susceptibles d'être mobilisés dans l'eau interstitielle [couples As/Fe ou Co/Mn (Couture, Gobeil, et al., 2010; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014)]. A partir de cette valeur maximale, des flux diffusifs vers l'interface et vers le fond sont envisageables. Une quantité de Mn^{2+} et Fe^{2+} diffusée vers l'interface est oxydée, notamment par O_2 , NO_3^- , pour reformer de l'oxyhydroxide de Fe et de Mn qui pourrait être réutilisé par la diagenèse. Ces phases néoformées sont très amorphes, l'ordre de cristallisation étant inversement proportionnel à la surface spécifique du minéral (Canfield et al., 1992; Haese, 2006). Ceci va induire une barrière limitant le flux diffusif d'autres éléments ou créant une accumulation de ces derniers à la surface sédimentaire [Comme le phosphore (Anschutz et al., 2007)]. Cette réoxydation est cependant limitée par une baisse de température ou de pH (Haese, 2006). Le flux diffusif vers le fond du Mn^{2+} et Fe^{2+} est également limité par l'adsorption et la précipitation. La co-précipitation des éléments traces avec ces nouvelles phases néoformées dans la zone sédimentaire plus profonde (notamment des sulfures de fer) est également un processus d'enlèvement des éléments traces métalliques, en plus de la précipitation des minéraux sulfures de ces éléments (Morse and Luther III, 1999; Scholz and Neumann, 2007; Alvarez-Iglesias and Rubio, 2008). Ces éléments (Fe et Mn) ont un rôle important non seulement pour la minéralisation bactérienne de la MOS comme éléments de transfert d'électron mais également comme phases porteuses des éléments traces. La pyritization des éléments traces (coprécipitation avec la pyrite) permet de diminuer la mobilité de ces derniers dans le compartiment sédimentaire (Burton et al., 2006; Scholz and Neumann, 2007).

Les argiles jouent également un rôle important dans le transfert des éléments traces. La fraction d'éléments incorporée aux argiles est en général extraite par dissolution des argiles [par attaque à HF, (Scholz and Neumann, 2007)]. Cette fraction peut être donc considérée comme inerte. Par contre, des éléments liés par adsorption aux argiles peuvent être extraits par HCl 1M (notamment des éléments cationiques), comme la fraction liée aux oxydes de Fe/Mn, aux carbonates et aux monosulfures (Scholz and Neumann, 2007; Paul et al., 2009). Cette fraction extraite à HCl 1 M est considérée comme une fraction potentiellement bio-disponible (Larrose et al., 2010).

La MOS est également un bon complexant des éléments traces (Wang and Mulligan, 2009; Charriau et al., 2011; Atalay et al., 2013; Dang et al., 2014). L'étude des caractéristiques de complexation de la matière organique naturelle vis-à-vis des éléments traces est assez récente et très peu de données existent sur la réactivité de la MOS, notamment

en milieu marin. A l'heure actuelle, seulement des interactions binaires entre éléments majeurs ou traces et la MO sont caractérisées par une densité de site [carboxylique ou phénolique, (Ritchie and Perdue, 2003)] et une constante de complexation (Saito and Moffett, 2001; Buschmann and Sigg, 2004; Louis et al., 2009; Liu and Cai, 2012). L'interaction avec une troisième espèce chimique pourrait amplifier ou inhiber cette réactivité, par la formation d'un complexe ternaire ou un simple phénomène de compétition. Ce troisième élément peut être une espèce chimique dissoute [par exemple Al, Ca, Fe (Buschmann et al., 2006)] mais aussi une phase porteuse [par exemple $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Sharma et al., 2010; Sharma and Kappler, 2011)]. Une autre difficulté pour étudier la complexation des éléments avec la matière organique est le défaut de connaissance des espèces chimiques dans un milieu anoxique riche en sulfures. La spéciation des éléments traces et le changement de caractéristiques de la matière organique en présence de sulfures sont très peu documentés. Des hypothèses ont récemment été proposées (Planer-Friedrich et al., 2007; Wang and Tessier, 2009; Charriau et al., 2011; Hoffmann et al., 2012). Par exemple, Hoffmann et al. (2012) ont démontré par la spectroscopie d'absorption des rayons X que la présence de sulfures amplifie la complexation d'As avec la MO en générant une liaison thiol. Le mécanisme d'un pont cationique (par un cation divalent : Ca^{2+}) est également proposé (Buschmann et al., 2006). Pourtant, la spéciation d'As dans un milieu sulfidique ne fait pas l'objet d'un consensus dans la communauté scientifique. Des espèces thioarsenite ($\text{As}^{\text{III}}\text{-S}$) étant très peu stable s'oxydent rapidement en thioarsenate ($\text{As}^{\text{V}}\text{-S}$) et la préservation de ces espèces se révèle difficile (Stauder et al., 2005; Planer-Friedrich et al., 2010). Pour les métaux divalents ou trivalents, si les sulfures semblent constituer un piège d'enlèvement efficace, des espèces polysulfure de Cu par exemple pourraient le maintenir en solution (Wang and Tessier, 2009) et la présence de matière organique (notamment des fonctions thiols) pourrait déplacer les équilibres thermodynamiques, augmentant ainsi la solubilité de certains éléments comme Pb (Huerta-Diaz et al., 1998).

I-2.3.2. Flux diffusif à l'interface eau/sédiment

Les réactions ayant lieu dans des sédiments de surface, conduisant soit à une mobilisation soit à une consommation d'une espèce chimique, vont induire un gradient de concentration de l'élément concerné entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau. Ce gradient se traduit par la diffusion moléculaire de l'espèce chimique entre ces deux compartiments à travers l'interface eau/sédiment (IES).

Ce flux est en général estimé par la première loi de Fick, en tenant compte du coefficient de diffusion moléculaire et le gradient de concentration entre les deux compartiments considérés. Des populations benthiques peuvent également influencer voire perturber des flux diffusifs à l'IES par le biais de processus de bioturbation ou bioirrigation.

Pour des éléments dont la consommation a lieu proche de l'IES (ex. O₂), le compartiment sédimentaire se comporte comme un puits et le flux diffusif est important. Dans la lagune de Thau et l'étang de Berre (Sud et Sud-Est de France), le flux de consommation d'oxygène a ainsi été estimé entre 2,2 et 8,7 10⁻¹¹ mol cm⁻² s⁻¹ (Dedieu et al., 2007; Rigaud et al., 2013). Pour les sulfates, la réduction de ceux-ci en sulfures a lieu dans des sédiments plus profonds, en fonction de l'intensité d'activité sulfato-réductrice soumise à des variations saisonnières (Thamdrup et al., 1994), le flux diffusif de la colonne d'eau vers des sédiments contribue à réalimenter les sulfates dans l'eau interstitielle.

Les éléments nutritifs (N, P, Si) ainsi que le CO₂ et les sulfures sont fortement produits dans les sédiments lors de la diagenèse (section I-2.3.1c). Ces flux peuvent être estimés par calcul en se basant sur le gradient de concentration. Pourtant, en négligeant l'influence des processus biologiques (notamment pour le cycle d'azote) et de sorption/précipitation, ces flux risquent d'être surestimés. Ces risques sont d'autant plus importants pour une colonne d'eau oxygène induisant des sédiments de surface suboxygène (propice au cycle de nitrification/dénitrification et à la re-précipitation des oxydes de Fe et de Mn) que pour une colonne d'eau anoxique. Dans ce cas, la barrière biogéochimique restreignant le flux diffusif devient moins efficace et des sédiments deviennent une source importante d'éléments nutritifs pour l'écosystème (Rigaud et al., 2013).

Le flux diffusif des éléments traces est dépendant de la dynamique sédimentaire. Ceux étant connus pour avoir une affinité avec des phases porteuses sensibles au changement redox (oxydes de Mn et de Fe), i.e. As, Cd, Co, Pb, U sont fortement mobilisés à l'IES et le flux diffusif des sédiments vers la colonne d'eau peut être significatif (Eggleton and Thomas, 2004; Chappaz et al., 2010; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014). Cependant, le piégeage des éléments lors de la re-précipitation de ces phases porteuses limitant leur mobilité à l'IES atténue également leur flux.

I-2.3.3. Remise en suspension des sédiments

La remise en suspension des sédiments est également un processus mobilisant des éléments dans la colonne d'eau. La quantité d'élément mobilisé est dépendante de sa distribution parmi les phases sédimentaires (Superville et al., 2014), variant avec la profondeur de sédiments impactée. La durée de l'évènement peut aussi influencer la mobilité des éléments à travers des modifications chimiques entre les phases solide et liquide (Cappuyns and Swennen, 2005; Ho et al., 2012).

Ces évènements peuvent être d'origines naturelles (tempête, houle, bioturbation...) ou anthropiques (impact des hélices des navires, dragage de sédiments...). Ces dernières vont impacter différemment le compartiment sédimentaire : des tempêtes ou la houle auront un effet répété et sur une durée importantes (jour-semaine) mais sur une faible épaisseur de sédiments (< cm) tandis que les activités anthropiques pourront impacter une épaisseur de sédiment bien plus significative (dizaine de cm à plusieurs m) sur des périodes courtes (ex. trafic maritime) ou plus importantes (ex. dragage) (Eggleton and Thomas, 2004).

Quelle que soit la nature de la remise en suspension, elle conduit à une réoxydation des sédiments suboxiques et/ou anoxiques et ainsi modifie les propriétés physico-chimiques des sédiments. La mobilité des métaux, étant en partie liée à l'oxydation des phases sulfures, sera plus importante lors de l'oxydation des sédiments anoxiques que celle de sédiments suboxiques (Eggleton and Thomas, 2004). Cette mobilité est élément-dépendante due à la cinétique de désorption des métaux des phases sulfures : il a été démontré que Hg, Pb et Cu sont plus rapidement mobilisés que Zn (Caille et al., 2003). Des phases porteuses sont également oxydées : des précipités de type monosulfures de Mn/Fe (MnS, FeS) étant amorphes et instables, s'oxydent rapidement par rapport à la pyrite (FeS₂) ou aux sulfures de Cu (Covellite) (Caetano et al., 2002). Lors de l'altération des sulfures et/ou par effet de dilution de l'eau interstitielle, du Fe et Mn dissous sont également libérés et par la suite précipitent sous forme d'oxyhydroxide de Fe/Mn, en fonction de l'état redox de la colonne d'eau. La cinétique de précipitation des oxydes de Mn est nettement plus lente que celle du Fe (quelques heures voire jour pour les oxydes de Mn et quelques minutes pour ceux du Fe) (Rose and Waite, 2003; Morgan, 2005). Cette création de nouvelles phases porteuses, amorphes et de grande surface spécifiques (Haese, 2006), est propice à l'adsorption des métaux préalablement libérés ou présents dans la colonne d'eau.

Les processus contrôlant la mobilité élémentaire lors de la remise en suspension des sédiments sont complexes et élément-dépendants. Des approches de modélisation de la cinétique de sorption ont été proposées et basées sur le traitement de systèmes d'équations différentielles, complexes et sans solution analytique (Comber et al., 1996; Millward and Liu, 2003). Des simulation au laboratoire (Saulnier and Mucci, 2000; Cappuyns and Swennen, 2005; Ho et al., 2012) ou in situ (Superville et al., 2014) ont clairement démontré la mobilité des contaminants, ainsi que le risque et l'impact de la remise en suspension de sédiments pollués sur la qualité de l'écosystème.

I-2.4. Vulnérabilité des écosystèmes côtiers et bioaccumulation des contaminants dans des organismes vivants

La biodiversité des zones côtières est généralement très importante. Les écosystèmes marin et côtier sont parmi les plus productifs et produisent des bénéfices socio-économiques pour l'humanité. Plus d'un tiers de la population mondiale habite dans des zones côtières représentant à peine 4 % de la superficie de la Terre (UNEP, 2006). La pression anthropique dégrade nettement la qualité de ces écosystèmes et ceci se répercute sur le bien-être de la population, à travers la pollution du milieu (eutrophisation/contamination), le dépeuplement des biotopes, la contamination des organismes vivants... La diversité des activités humaines conduisent à apporter une multitude de polluants dans le milieu naturel : excès des éléments nutritifs (Prepas and Charette, 2003; Selman and Greenhalgh, 2009), pollution inorganique et organique industrielle (Cloquet et al., 2006; De Vleeschouwer et al., 2009; Turner, 2010; Benedicto et al., 2011; Pougnet et al., 2014), empreintes d'armes et de guerre (Ashley et al., 2011; Certini et al., 2013).

Les organismes vivant dans des milieux contaminés s'exposent aux risques d'accumulation de polluants dans leurs tissus à travers l'ingestion alimentaire (contaminant particulaire), le transport membranaire (diffusion active) ou la diffusion passive (contaminant dissous) (Eggleton and Thomas, 2004). La biodisponibilité des contaminants, notamment des contaminants inorganiques, est dépendante de leur spéciation/distribution dans la fraction dissoute et particulaire.

L'exposition à la pollution induit l'accumulation de contaminants dans certains tissus ou organes des organismes (bioaccumulation). Et via la chaîne trophique, le facteur de bioaccumulation s'amplifie. Le milieu marin contaminé en éléments traces entraîne la fragilité

de toute la chaîne alimentaire : phytoplanctons-zooplanctons-bivalves/crustacé-poissons-oiseaux marins-top prédateurs (Watras et al., 1998; Bocher et al., 2003; Rahman et al., 2012; Majer et al., 2014).

Les bivalves encourent un risque d'exposition important à cause de leur caractère d'organismes sédentaires et filtreurs. C'est la raison pour laquelle ils ont été largement étudiés et utilisés comme bioindicateur de la qualité du milieu naturel aquatique (Claisse, 1989; Couture, Chiffolleau, et al., 2010; Besada et al., 2011; Bollhöfer, 2012) et des programmes d'observation des moules ont été initiés dans plusieurs pays : France [RNO/ROCCH (Claisse, 1989; Andral et al., 2004; Benedicto et al., 2011)], Espagne (Besada et al., 2011), USA (Kimbrough et al., 2008)... Ces programmes ont démontré le niveau de contamination important des zones côtières mondiales, susceptible de se répercuter sur le biota et notamment d'induire un risque sanitaire à cause de la bioaccumulation des contaminants dans ces organismes. Des mécanismes d'assimilation, notamment pour les métaux sont : (i) l'assimilation directe d'ions métalliques dissous comme analogues au calcium (Markich and Jeffree, 1994; Roditi et al., 2000; Bollhöfer, 2012), (ii) l'ingestion de phytoplanctons contaminés (Wang et al., 1995), (iii) l'ingestion de particules contaminées (ex. sédiments) (Gagnon and Fisher, 1997) ou (iv) des mécanismes mixtes (Chong and Wang, 2000; Ke and Wang, 2002; Strady et al., 2011).

L'évaluation de l'impact de la pollution sur l'écosystème est complexe. Les sédiments ont été souvent considérés comme réceptacle final des contaminations mais divers processus physiques et biogéochimiques ayant lieu dans ce compartiment pourraient les transformer en une nouvelle source de pollution pour l'écosystème.

I-3. L'écosystème étudié : zone côtière méditerranéenne, la rade de Toulon

I-3.1. La Méditerranée, contexte socio-économique et caractéristiques

La Méditerranée se trouvant à l'interface des zones de climat tempéré et subtropical, le climat méditerranéen est caractérisé par des étés chauds et secs et des hivers doux. La région, connue mondialement pour son paysage et monuments devient un site touristique important, en plus de l'importante densité démographique notamment sur la côte méditerranéenne [430 millions d'habitants en 2000 (Laubier, 2005)].

La mer Méditerranée représente 1% du volume d'eau océanique mondiale. Malgré la présence de grands fleuves l'alimentant en eau douce (Rhône, Po, Nile, Ebro) avec une décharge cumulée de ces 4 fleuves de $4600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Laubier, 2005), la Méditerranée est un bassin d'évaporation avec un bilan négatif avec l'océan Atlantique. A part ces grands fleuves, le régime hydrologique de la Méditerranée est constitué d'une multitude de petites rivières/fleuves côtiers. Ces derniers drainent l'eau des bassins versants de petite taille (50-2000 km²) et sont caractérisés par un débit très faible en temps sec mais pouvant augmenter considérablement en temps de pluie. Des crues rapides (« flash floods ») sont liées au climat typiquement Méditerranéen avec des périodes de pluie importantes et de courte durée (Elbaz-poulichet, 2005).

La biodiversité de la Méditerranée est importante, représentant 7% et 18% de la faune et flore mondiale, respectivement, avec par exemple les posidonies (*Posidonia oceanica*) comme algues typiques (Laubier, 2005).

De part les pressions démographique et anthropique, les concentrations des contaminants augmentent rapidement. L'apport lié aux activités humaines a été estimé à 1,7 kg de P et à 5 kg de N par habitant par an (Bethoux et al., 2005). La contribution anthropique des apports de métaux a été estimée à 99,1, 79,9, 91,6 et 92 %, respectivement pour Cd, Cu, Pb et Zn (Migon, 2005).

Si les zones ouvertes de la Méditerranée sont considérées comme état de bonne qualité, la pression anthropique fait des zones côtières des « hot spots » de contamination (Laubier, 2005). Très peu de rivières/fleuves de la Méditerranée sont considérés comme propres/pristines (Elbaz-poulichet, 2005).

I-3.2. La rade de Toulon

I-3.2.1. Caractéristiques

La zone d'étude de ce travail de recherche se limite à la rade de Toulon, située dans le bassin Nord-Ouest de la Méditerranée et dans le Sud-Est de la France. La rade de Toulon est séparée en deux sous-parties par une digue (construite en 1882 sur l'axe Nord-Sud, dimension : 1,4 km × 3m) : la petite rade à l'ouest et la grande rade à l'est (*Fig. I-8*).

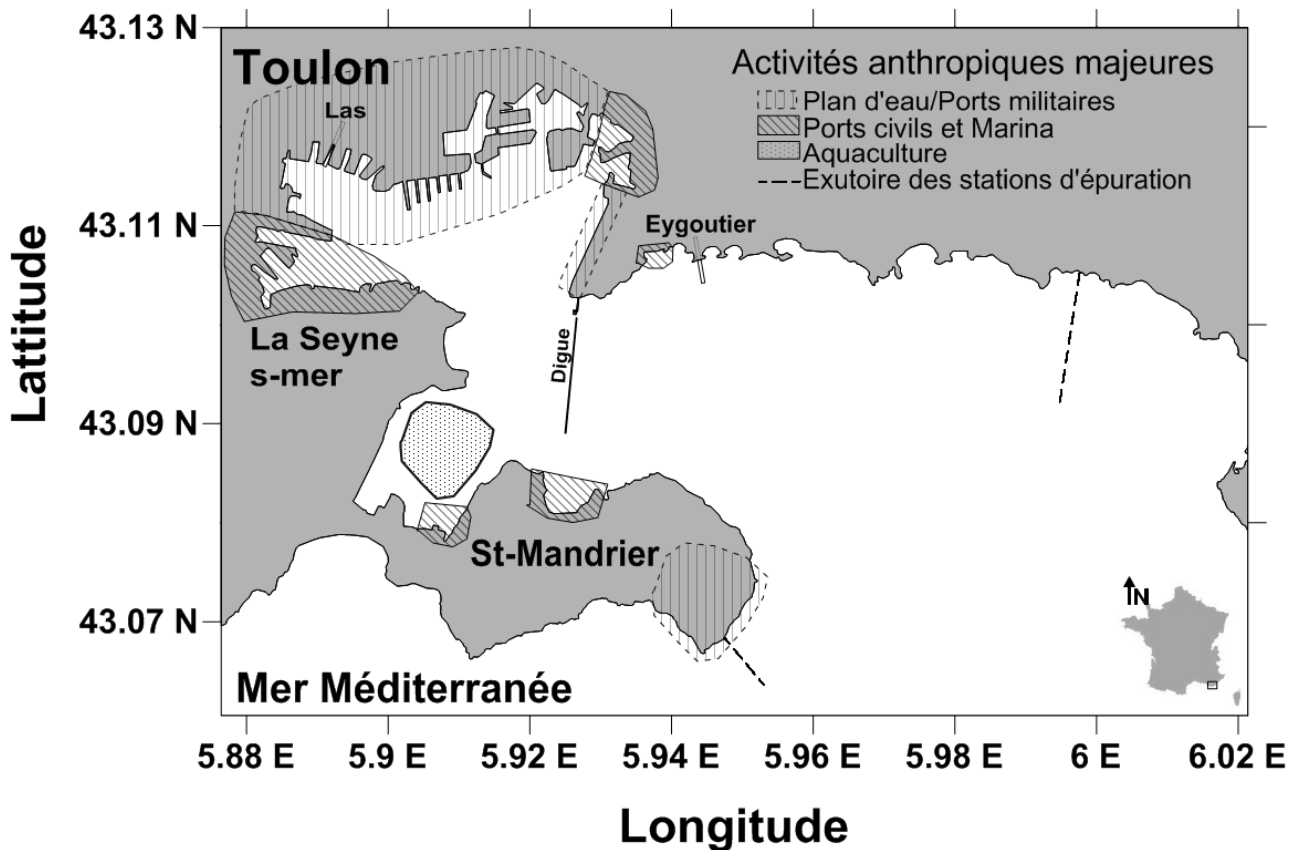


Figure I-8: Carte de la rade de Toulon avec les apports en eau (Las et Eygoutier) et les activités anthropiques majeures.

Le climat de la rade de Toulon est de type Méditerranéen avec des pluies très saisonnières. 75 % des pluies (551 mm annuelle) sont enregistrées sur la période septembre-janvier et une deuxième période de pluie se situe entre mars et mai (Nicolau et al., 2012). Ces pluies, de courte durée mais de forte intensité, sont responsables du lessivage du bassin versant et du drainage vers la mer de la matière carbonée et nutritive, ainsi que des polluants (Elbaz-poulichet, 2005; Nicolau et al., 2006; Oursel et al., 2013).

La petite rade, ayant une superficie de $\sim 9,8$ km² et une profondeur moyenne de 12 m (Dufresne et al., 2014) (volume d'eau $\sim 92 \times 10^6$ m³), est semi-fermée et le temps de résidence moyen de l'eau est d'environ 3 à 6 jours (Duffa et al., 2011). Les apports en eau douce de la petite rade proviennent notamment du Las (Nord-Ouest, *Fig. I-8*) et des ruissellements des eaux de pluie. Le Las a un débit moyen de 1730 m³ h⁻¹ et se déverse dans l'arsenal militaire (M.A.R.T., 2014). Son bassin versant est d'environ 60 km² et est principalement urbain. La petite rade est principalement connectée à la grande rade par la partie Sud. La grande rade est ouverte au large et a une superficie de 42 km² avec une bathymétrie croissante vers le large [max ~ 50 m (Dufresne et al., 2014)]. L'Eygoutier est la rivière principale se déversant dans la

grande rade. Son bassin versant est d'environ 70 km², majoritairement agricole et urbain. Cette rivière est également caractérisée par le régime climatique méditerranéen avec un débit en étiage de 10 m³ h⁻¹ et pouvant atteindre 40 000 m³ h⁻¹ pendant 15 min en cas de pluie (Nicolau et al., 2012).

Les vents forts influencent le climat et la circulation des eaux de la rade. Le temps de circulation moyen des eaux de la rade de Toulon est estimé à 3,4 jours mais est réduit à de 1,5 jours par temps de vent fort ou prolongé à 7,5 jours par temps calme (Dufresne et al., 2014). Deux directions de vents impactent la circulation des masses d'eau et donc le transport/la dispersion des éléments :

✚ Temps calme : Le courant dominant de la Méditerranée est celui de surface, induit par l'entrée de la masse d'eau Atlantique à travers le Gibraltar, dont le sens est inverse de l'aiguille d'une montre. Le courant dans le bassin Nord-Ouest de la Méditerranée suit donc la zone de la Ligurie (Italie)-Provence-Golfe du Lion. Ce courant a une vitesse maximale de 10 cm s⁻¹ et d'une largeur de quelques km sur l'épaisseur de quelques centaines de m (Millot and Taupier-Letage, 2005). Ce courant induit l'entrée d'eau du large dans la grande rade. Dans la petite rade, la masse d'eau entre par le fond (~10 m) et sort de la petite rade par la surface (Duffa et al., 2011).

✚ Le vent d'Est amplifie le courant Liguro-Provençal, entrant dans la rade par le Sud. Ce courant augmente la température de l'eau de mer de la grande rade. Ce courant d'entrée étant de surface sort de la rade de Toulon par le fond pour rejoindre les canyons. Le déplacement de ces eaux va induire des fortes vagues et des houles, notamment dans la Grande rade (Duffa et al., 2011). Des simulations de circulation des masses d'eau ont démontré que des vents d'Est plus forts que 5 m s⁻¹ induisent des courants de fond sortant de la petite rade à 30 cm s⁻¹ entraînant un transport hydro-sédimentaire de la petite rade vers la grande rade puis vers le large (Dufresne et al., 2014).

✚ Le vent d'Ouest (Mistral) pousse l'eau sortant de la petite rade par la surface, pouvant atteindre 10 cm s⁻¹ sur une épaisseur d'eau de 8 m. Ce déplacement est compensé par des courants d'upwelling au nord-ouest de la petite rade. D'après les résultats de modélisation hydro-sédimentaire, le Mistral ne semble pas générer de houle significative dans la rade de Toulon (Duffa et al., 2011).

I-3.2.2. Historiques et contexte socio-économique

a. Historiques des activités majeures dans la rade de Toulon

La ville de Toulon se situe dans le Sud-Est de la France, entre deux grandes métropoles, Nice et Marseille de la région Provence-Alpes-Cotes-d'Azur. Le positionnement stratégique de la ville en plus des caractéristiques de la rade semi-fermée fait de Toulon un point tactique depuis l'Antiquité. La rade de Toulon abritait des navires grecs ou romains avec une vocation commerciale. En effet, la ville se nommait à l'époque *Telo Maritus*, combinaison de la Déesse celto-ligure des sources et de du Dieu romain de la guerre.

Au Moyen Âge, la ville faisait partie des ports de pêche dynamiques de la Provence jusqu'en XVI^e siècle où l'histoire militaire de la ville a débuté avec la construction de la Grosse Tour de Toulon (actuellement Tour Royale) et la Tour de Balaguier (*Fig. I-9*) sous ordonnance de Louis XII (1462-1515) et François I^{er} (1494-1547) (Forest de Bélidor, 1753; Faucherre, 1993). La construction de Toulon comme port de guerre a dû attendre l'an 1599 où le Parlement de Provence a enregistré la cession du roi Henri IV (1553-1610) sur la libre organisation territoriale dont une partie était réservée à la fabrique des vaisseaux (actuellement Vieille Darse) (Cros, 2011). Toulon a été devenu base de la Marine Royale grâce à Richelieu (Vergé-Franceschi, 2002). Louis le Grand (Louis XIV, 1638-1715) a fait construire le Port Neuf (actuellement Darse Neuve, *Fig. I-10*), en plus de la Vieille Darse pour accueillir de grands vaisseaux. Ce port stratégique a été nommé Port-Royal pour être distingué des ports marchands de Toulon (Forest de Bélidor, 1753).

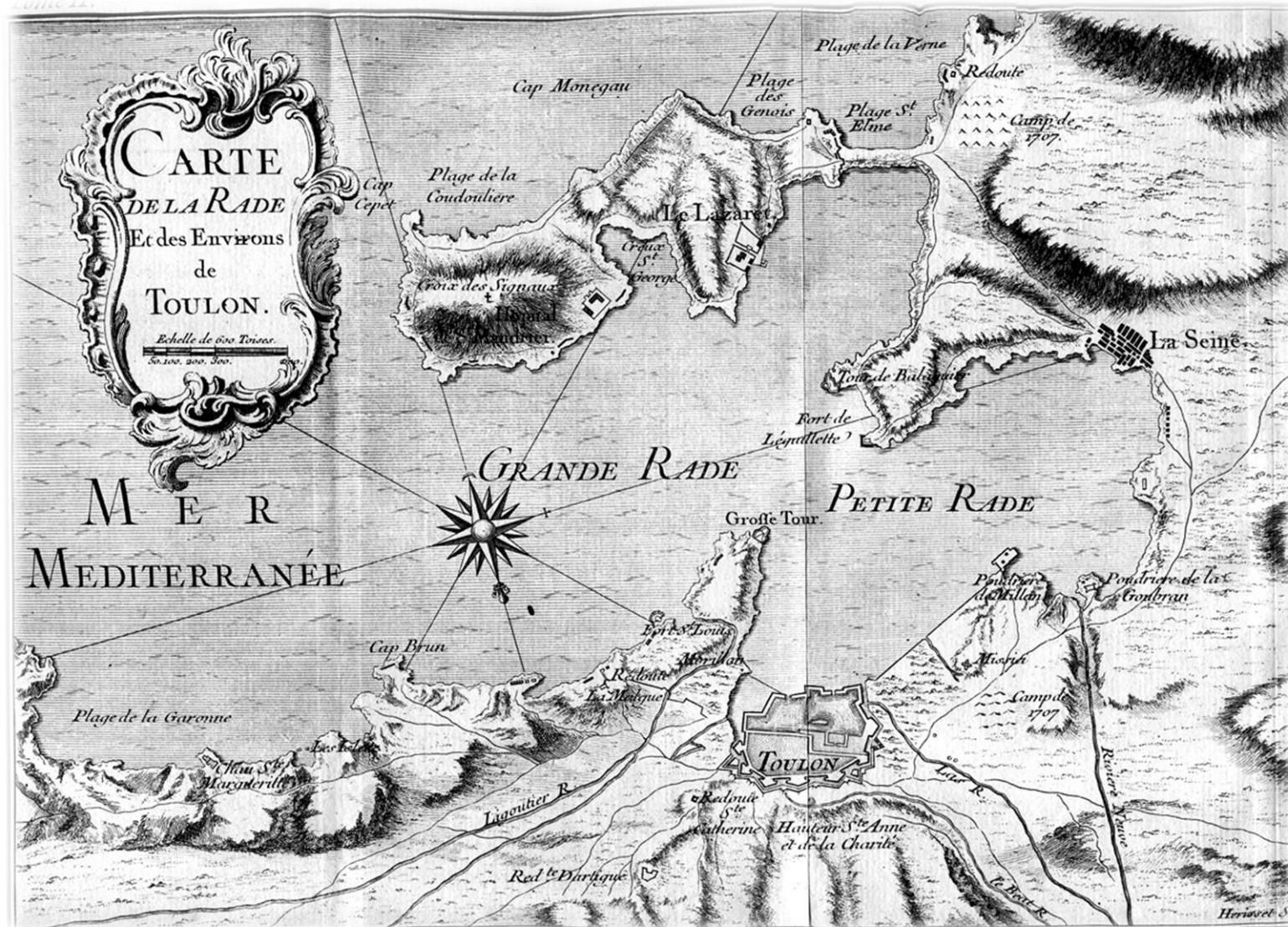


Figure I-9: « Description de la rade de Toulon, rapportée pour exemple comme une des meilleures qu'il y ait » - Béliidor, (Forest de Béliidor, 1753).

Une multitude de monuments restant de nos jours (fort de Saint-Louis et Tour Royale à l'est ; Fort de Balaguier et fort de l'Eguillette à l'ouest de Toulon, *Fig. I-9*) témoignent du rôle que jouait Toulon comme un des ports militaires majeurs et une des villes fortes pendant 7 siècle de fortification (Académie du Var, 2007). L'arsenal a presque quadruplé sa superficie en quelques décennies pour atteindre son maximum à la fin du XIX^e siècle, avec des nouvelles darses (Darse Castigneau et Darse Missiessy) et les appointements de Milhaud et le quai Noël (Grasset, 2011; Cros, 2011).

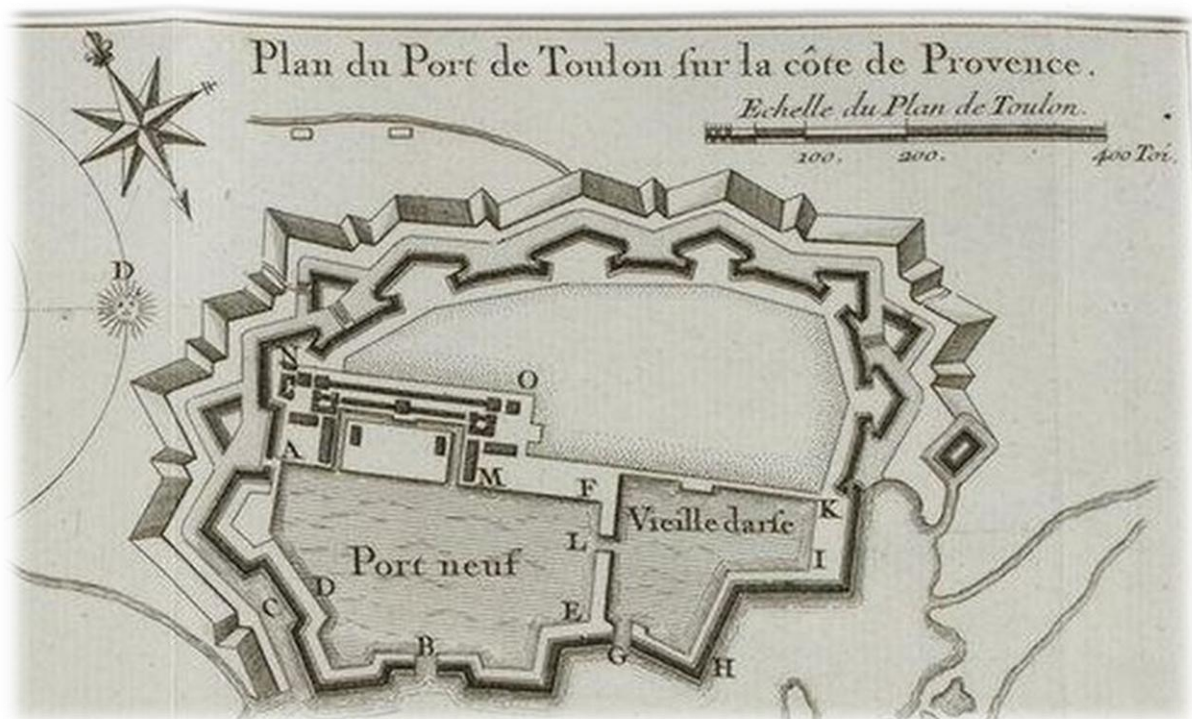


Figure I-10: Plan du Port de Toulon sous Louis le Grand en 1680 (Forest de Bélidor, 1753).

Dans l'histoire moderne et notamment pendant la 2nde Guerre Mondiale, Toulon et son arsenal ont été le théâtre de guerre stratégique et du sabordage de la flotte à Toulon le 27 novembre 1942. Cet évènement est lié à l'opération Lila consistant en tentative de l'occupation de la zone française libre par l'armée allemande dans le but de (i) protéger le littoral français méditerranéen du débarquement allié, (ii) de s'emparer de la flotte française et (iii) d'installer une base de sous-marins. L'opération n'aura duré que 3h30 et le sabordage 2h15, entraînant la destruction d'un quart de la flotte militaire française (173 navires) (Grasset, 2011). Ces navires comptaient des cuirassés, croiseurs, torpilleurs, contre-torpilleurs, sous-marins, pétroliers... totalisant 382 000 tonnes de matériaux divers au fond de la rade.

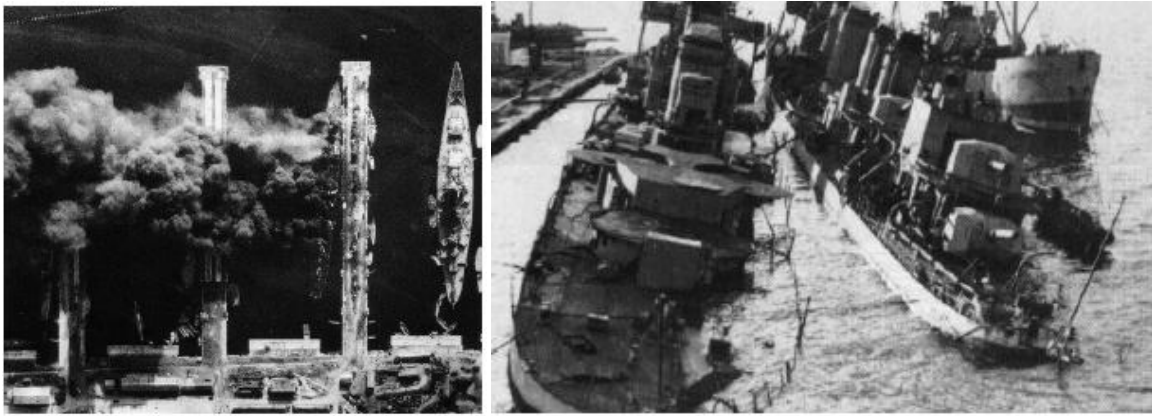


Figure I-11: Sabordage de la Flotte de Haute Mer, appointment de Milhaud et darse Missiessy. Collection J.Y. Broussard (gauche) et du Mogador et Valmy. Collection M. Saibène (droite).

Les années suivantes (Automne 1943 – Printemps 1944) témoignent de la destruction des villes et de l'arsenal par des bombardements, des projectiles et bombes alliées et allemandes (Guillon, 1989). Depuis la fin de la guerre, la reconstruction a repris et Toulon est toujours un point stratégique, non seulement militaire mais aussi économique. L'arsenal de Toulon est actuellement la principale base navale française, abritant une grande partie de la force d'action navale (le porte-avion Charles de Gaulle, des bâtiments de projection et de commandement Mistral et Tonnerre, des sous-marins d'attaque nucléaire, des lance-missiles et des frégates...).

Parmi les autres activités historiques de la rade de Toulon on compte les Chantiers Navals (1711-1989) à la Seyne-sur-mer (*Fig. I-8*). Au maximum de l'activité des chantiers ils s'étendaient sur 25 hectares et 1400 m de front de mer. Ces chantiers ont témoigné de l'évolution de l'industrie navale à partir des bateaux civils à voiles et des bateaux de guerre de l'ancienne Marine Royale jusqu'aux grands bateaux modernes à travers la métallurgie et les nouvelles technologies des XIX et XX^e siècles.

b. *La rade de Toulon d'aujourd'hui et l'héritage du passé*

L'agglomération Toulonnaise est actuellement une zone urbaine et le siège d'activités industrielles, commerciales et notamment touristiques. Toulon et son agglomération compte actuellement 427 000 habitants (INSEE, 1^{er} Janvier 2014) sur 36 600 hectares. La rade de Toulon regroupe des activités militaires, industrielles, touristiques (activités portuaires, transport maritime...) mais aussi aquacole (pisciculture et mytiliculture).

L'activité du port de commerce de Toulon a accueilli, en 2010, 1 700 000 de passagers, transporté 500 000 véhicules et 1 500 000 tonnes de frets (Source : CCI Var). Les ports de plaisance de Toulon (Toulon, Mourillon, La Seyne-sur-mer et Saint Mandrier) peuvent accueillir en total 2330 bateaux. Les activités aquacultures sont concentrées dans la baie du Lazaret, située dans le sud de la petite rade. L'activité de mytiliculture s'étend sur 10 hectares et produit une centaine de tonnes de moules à l'année (Arnal et al., 2001). En parallèle, 200 tonnes de loups et de daurades royales sont produits par les activités piscicoles (Dalias et al., 2009).

I-3.2.3. Contrat de baie (CdB)

La démarche du contrat de baie (CdB) de la rade de Toulon a été initiée en 1997 par l'ancien Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise (SIAT) et poursuivi par l'actuelle communauté d'agglomération Toulon-Provence-Méditerranée (TPM). Le CdB (2002-2009) avait pour but de restaurer la qualité des milieux aquatiques de la rade de Toulon ainsi que son bassin versant et valoriser le patrimoine/l'économie de la rade. Le CdB n°2 (2013-2018) poursuit des efforts engagés dans l'objectif d'améliorer la qualité des eaux et le fonctionnement de l'écosystème, de gérer durablement des ressources et de maintenir l'animation associant des acteurs territoriaux. Le montant total du projet est estimé à 92 000 000 € HT (Communauté d'Agglomération de Toulon Provence Méditerranée).

Le projet CARTOCHIM, initié en 2008 et dans le cadre duquel s'est déroulée la thèse d'Erwan TESSIER, a permis de réaliser une cartographie des contaminants chimiques dans des sédiments de la rade de Toulon (Tessier et al., 2011; Tessier, 2012). Les maîtres d'ouvrage de ce projet étaient le laboratoire PROTEE de l'Université de Toulon et le LASEM de la Marine Nationale, en collaboration avec d'autres partenaires scientifiques (IFREMER, IRSN, EPOC, LHMA, ...) et différents financeurs (TPM, CG83, région PACA, AERMC). Les résultats de ce projet ont mis en évidence que des événements historiques et des activités modernes ont conduit à un niveau de pollution très important de l'écosystème par une multitude de contaminants : métaux/métalloïdes (Tessier et al., 2011; Tessier, 2012; Cossa et al., 2014), organo-métaux (Pouget et al., 2014) et organiques. Des niveaux de teneur des contaminants et leurs stocks dans des sédiments constituent un grand danger non seulement éco-toxicologique mais aussi sanitaire. Des études sur l'accumulation des contaminants dans des bivalves, notamment des moules ont démontré une teneur très importantes de divers contaminants dans les tissus de ces organismes, pouvant dépasser le seuil réglementaire de

consommation humaine (Andral et al., 2004; Benedicto et al., 2011). Considérant que les sédiments contaminés de la Rade de Toulon pourraient constituer une source de pollution pour le milieu et avoir un impact sur l'écosystème, notamment au niveau des activités aquacultures de la zone, il est important de comprendre les mécanismes contrôlant la mobilité de ces contaminants dans le compartiment sédimentaire et à l'interface eau/sédiments ainsi que leur transfert vers la colonne d'eau, ce que se propose de faire ce travail de thèse.

CHAPITRE II : MATERIELS & METHODES

Ce chapitre est dédié à décrire les stratégies d'échantillonnage, d'analyse et de modélisation appliquées le long de ce travail. L'objectif est de prélever, traiter et conserver jusqu'à l'analyse des échantillons (sédiments et eaux) dans des conditions optimisées à la nature des échantillons et aux contraintes analytiques (flaconnage, conditionnement, temps analytique...).

Les méthodologies de prélèvements et de traitements des échantillons sont décrites dans la section II-1. Les protocoles analytiques et les outils de modélisation sont présentés respectivement dans les sections II-2 et II-3. Le traitement statistique multivarié (Analyse en Composantes Principales : ACP) est brièvement détaillé dans la section II-4. En conséquence, et afin d'éviter les redondances qui pourraient nuire à la fluidité de la lecture de ce document, les parties "Matériels et Méthodes" des chapitres de résultats (III, IV, V et VI), correspondant à des publications parue, acceptée ou soumises, ont été déplacées en annexes (A.1, B.1, C.1, D.1). Seuls des détails concernant des modélisations géochimiques, spécifiques aux chapitres IV et V sont gardés comme compléments descriptifs.

II-1. Prélèvement et traitements des échantillons

Différentes campagnes de prélèvement ont été réalisées dans la Rade de Toulon (*Fig. II-1*) grâce à la logistique des plongeurs de la Marine Nationale et en étroite collaboration avec le LASEM.

Des échantillons ont été prélevés et conditionnés dans des conditions adaptées aux espèces chimiques ciblées et techniques analytiques afin de minimiser les risques de modifications de la spéciation des éléments et de contamination des échantillons. Le traitement des échantillons a été ainsi effectué immédiatement au laboratoire après prélèvement.

II-1.1. Echantillons sédimentaires

Le travail sur les sédiments, compartiment ayant des caractéristiques d'un milieu anoxique, exige une précaution particulière en terme de préservation de l'échantillon. Toutes les manipulations sur ces échantillons ont été réalisées sous atmosphère inerte (N₂ 5.0, Linde Gaz), et un contrôle de l'absence d'oxygène a été réalisé au cours de toutes les étapes à l'aide de mesure par capteur [Oxymètre électrochimique X74247 de classe IIB (*PRO-CUSTOM*, Italie)]. Lors des manipulations ou mesures nécessitant d'être réalisées hors atmosphère inerte (pesée, centrifugation...), les échantillons ont été stockés dans des flacons hermétiques et le temps d'exposition a été limité autant que possible. Certains résultats analytiques (ex. absence de Fe^{III} ou présence de ΣHS⁻) ont permis par la suite de vérifier l'absence de réoxydation des échantillons, notamment des eaux interstitielles.

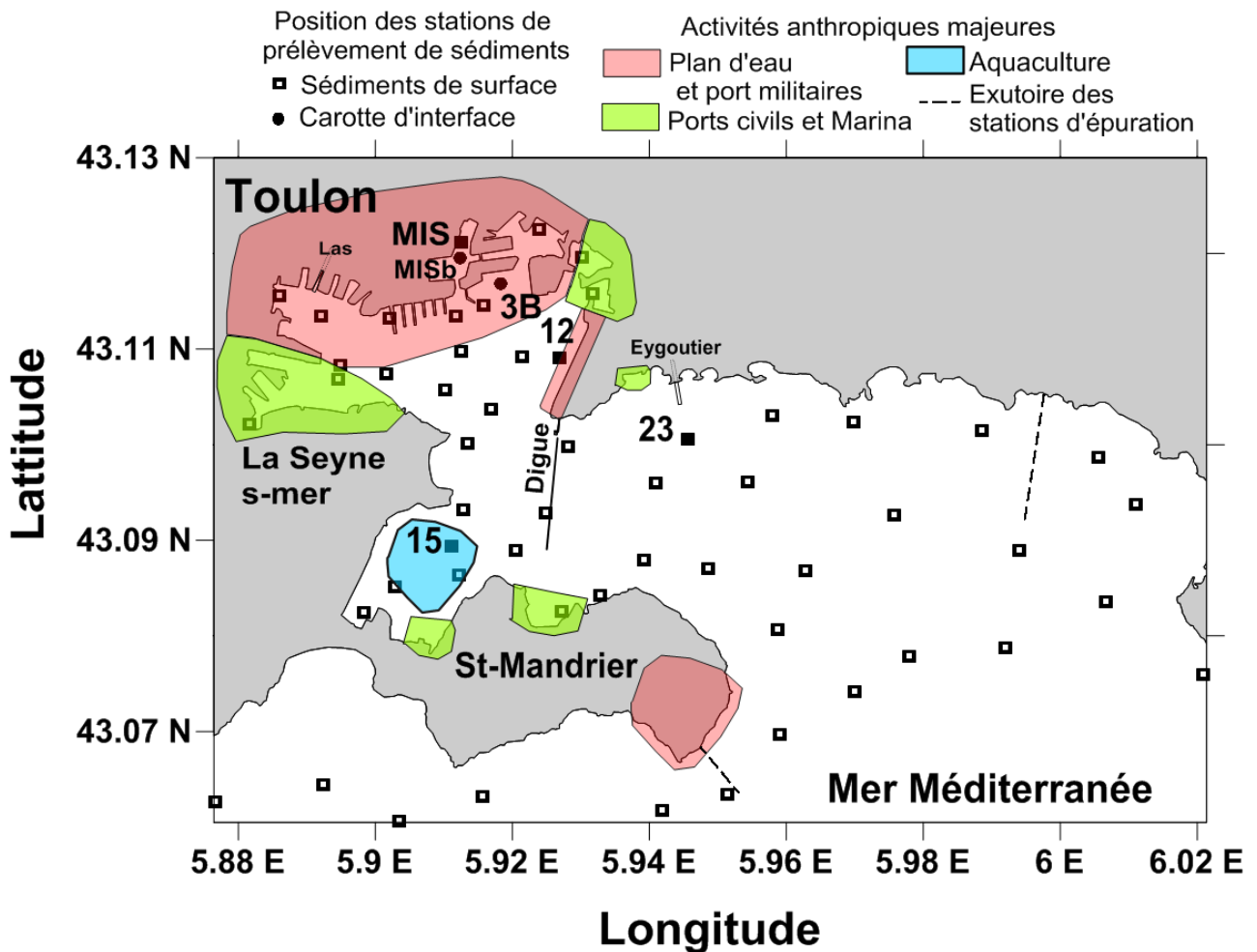


Figure II-1: Carte du site d'étude avec les stations de prélèvement de sédiments de surface (0-5 cm, carrés), de carottes d'interface (carrés/cercles noirs), ainsi que la délimitation spatiale des activités anthropiques majeures dans la rade de Toulon.

II-1.1.1. Prélèvements des carottes sédimentaires

Des carottes d'interface de sédiments (tube Plexiglas[®], longueur 1m, diamètre interne 10 cm) ont été prélevées par les plongeurs de la Marine Nationale. Le haut du tube, une fois celui-ci enfoncé dans le sédiment (50-60 cm), est bouché avant que les plongeurs enlèvent le tube du sédiment et l'obstruent. Le tube contenant du sédiment et l'eau surnageante est ensuite remonté verticalement vers le bateau, scotché hermétiquement puis transporté avec précautions dans un support adapté jusqu'au laboratoire, afin d'impacter le moins possible l'interface sédiment/eau (Fig. II-2). Ce type de prélèvement, simple et ne faisant pas recours à de grandes logistiques navales comme les carottiers d'interface [SHOM (*Service Hydrographique et Océanographique de la Marine*) et IFREMER] et Küllenberg utilisés au cours du programme CARTOCHIM (Tessier, 2012), est convenable aux sédiments vaseux comme ceux de la rade de Toulon, et au contexte de l'étude. En effet, dans le but d'étudier la

variation des processus biogéochimiques majeurs ayant lieu dans des sédiments de la rade de Toulon, des campagnes de prélèvements, espacées de deux mois et étalées sur un période de 15 mois de mai 2012 à juillet 2013 (*Fig. II-3*), ont été réalisées sur la station 12 située dans le nord de la petite rade de Toulon (*Fig. II-1*), face à l'ancienne base militaire des sous-marins (Tessier et al., 2011; Dang et al., 2014). En mai 2012, un triplicata de carottes a été prélevé pour évaluer l'amplitude de l'homogénéité intrasite par rapport à l'hétérogénéité temporelle ou spatiale. En plus de ces tubes utilisés pour le prélèvement de carottes sédimentaires, des tubes pré-perçés de trous avec une résolution verticale de 1 cm ont été utilisés pour la mesure des profils de pH et Eh.

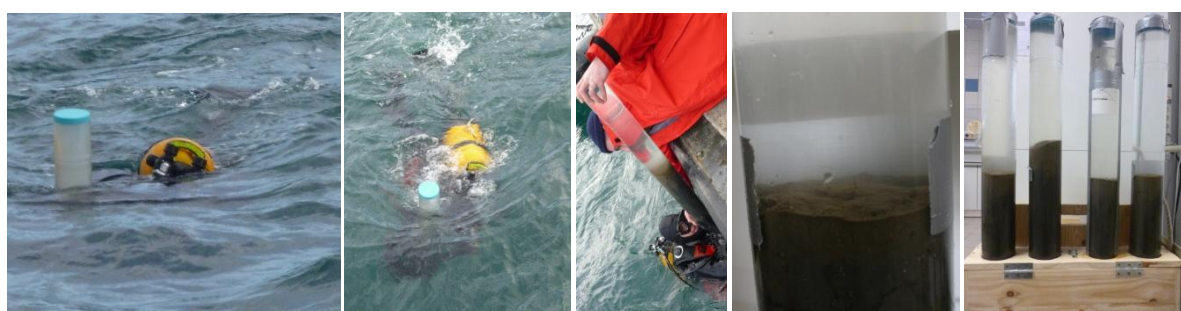


Figure II-2: Séquence d'images de prélèvement des carottes sédimentaire, maintenue verticales en permanence afin de conserver l'interface eau/sédiment intacte.

De plus, des carottes sédimentaires ont été prélevées en deux autres sites situés dans la zone militaire (3B et MISb, *Fig. II-1*), les 25 février 2013 et 5 avril 2014. Les résultats du programme CARTOCHIM (Tessier, 2012; Tessier et al., 2011) ont démontré un niveau de contamination très important de ces zones, ainsi qu'un remaniement substantiel des couches sédimentaires, liés principalement à des incidents historiques (bombardements, sabordage des bâtiments pendant la 2^{nde} Guerre mondiale, renflouement des épaves, travaux maritimes, ...). De plus, ces sites font ou vont faire l'objet d'opérations de dragage par la Marine Nationale, leur étude permettra donc d'évaluer les niveaux de pollutions ainsi que les risques de remobilisation de métaux lors d'expériences simulant leur remise en suspension.

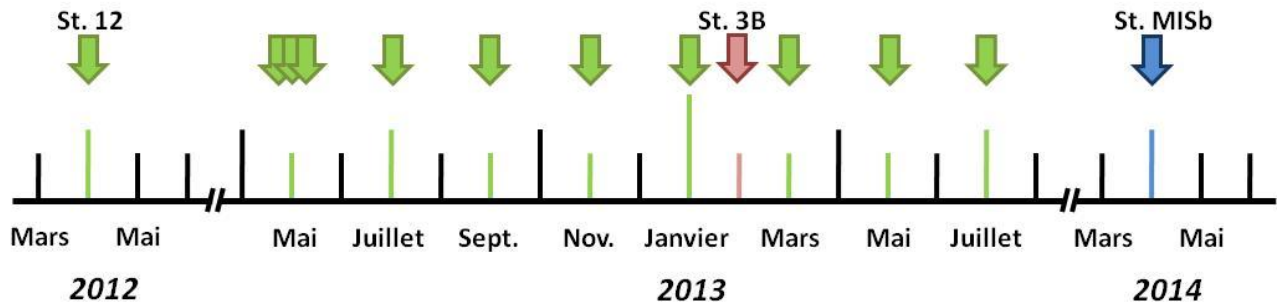


Figure II-3 : Programmation temporelle des campagnes de prélèvement réalisées aux stations 12, 3B et MISb.

II-1.1.2. Traitement des carottes sédimentaires

Une fois les carottes déchargées au laboratoire, l'excès d'eau surnageante est aspiré pour ne laisser qu'environ 10 cm, puis la carotte est installée sur une table de découpe équipée d'une boîte à gants pyramidale et d'un cric hydraulique (Tessier, 2012). Une fois le système mis sous atmosphère inerte, l'eau surnageante est aspirée puis la carotte sédimentaire est découpée tous les 2 cm. Chaque tranche (correspond à ~150 mL) est homogénéisée dans un flacon HDPE (High Density PolyEthylene) de 150 mL. Une fois l'intégralité de la carotte découpée, les flacons HDPE sont transférés dans une seconde boîte à gants pyramidale, pour être homogénéisés puis transférés dans des tubes Corning® de 50 mL. Ces tubes, une fois centrifugés (4000g, 15 min, 20°C, Rotor 11180, Sigma 3-18K, Sigma), ont été ensuite transférés dans une boîte à gant de 270 L équipée d'un sas (« La Petite », 815-PGB *Plas-Labs*), où les eaux interstitielles ont été collectées puis filtrées (filtres en ligne, nitrate de cellulose, 0,2 µm, Sartorius) et distribuées dans différents flaconnages en fonction des contraintes analytiques. L'échantillonnage typique employé pour le traitement de ces échantillons est synthétisé (Fig. II-4).

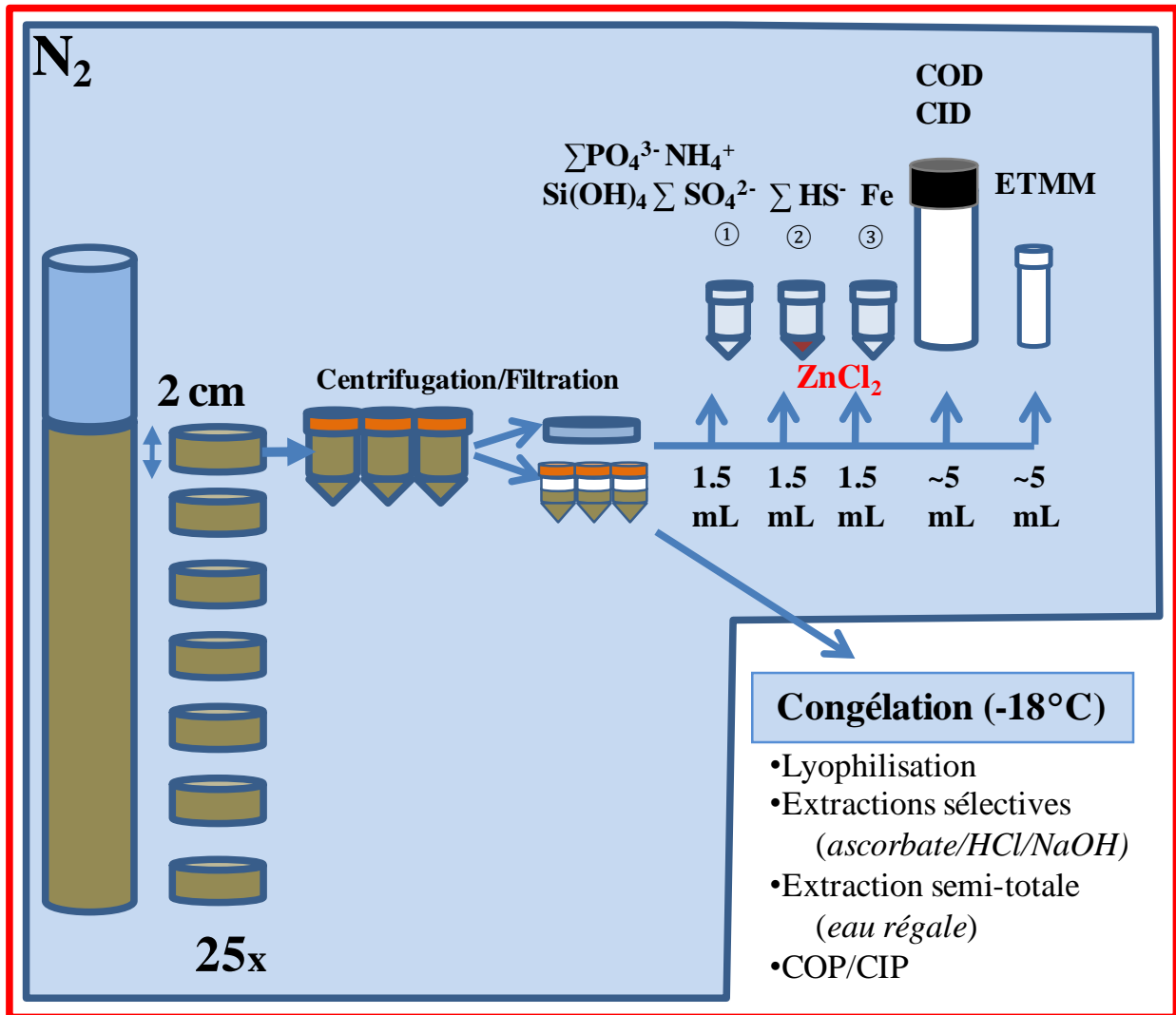


Figure II-4 : Schéma synthétisant les étapes clés de la découpe des sédiments, la récupération et la conservation de l'eau interstitielle en fonction des contraintes analytiques ainsi que les analyses sur la fraction solide des sédiments.

Le conditionnement des échantillons a été adapté en fonction des caractéristiques analytiques. Pour le dosage des sulfures, 1 mL d'échantillon d'eau interstitielle a été ajouté dans un tube (1,8 mL, Micrew, *Simport*) contenant 0,5 mL de la solution de piégeage (30 g L^{-1} $ZnCl_2$, 3 g L^{-1} gélatine, 5% v/v chloroforme, préparée dans l'eau mQ pré-purgée à l' N_2) (Protocole adapté de Metzger et al., 2007). La somme des espèces de sulfures dissous (notée ΣHS^-) forme un précipité de sulfure de zinc, maintenu en suspension grâce à la gélatine servant comme tensioactif. Cette solution est conservée à $4^\circ C$ dans le noir et analysée le jour même. Environ 3,5 mL d'échantillon ont été conservés dans deux autres tubes Micrew pour l'analyse des traceurs diagénétiques (Fe^{II}/Fe^{III} , ΣSO_4^{2-} , ΣHS^- , ΣPO_4^{3-} , $Si(OH)_4$ et NH_4^+). Le tube Micrew contenant l'aliquote pour l'analyse de la spéciation du Fe^{II}/Fe^{III} contenait préalable 20 μL d' HNO_3 (s.p., *Merck*) afin d'éviter les risques liés à l'exposition de

l'échantillon restant à pH naturel à l'air. La filtration et l'acidification immédiate sous atmosphère inerte a été démontré efficace pour ralentir l'oxydation de l'ion ferreux et donc la préservation de la spéciation Fe^{II}/Fe^{III} (McCleskey, 2002; Wilkin et al., 2002). D'autres traceurs ont été analysés le jour suivant le traitement des eaux interstitielles. En ce qui concerne les silicates, la congélation entrainerait la précipitation de l'acide silicique dissous en silice amorphe (Dietzel, 2005), cette méthode de préservation a été ainsi écartée pour ce type d'analyse. L'échantillon dédié à l'analyse en carbone inorganique/organique dissous (CID/COD) a été stocké dans des tubes en verre (24 mL, *Wheaton*), pré-lavés à l'acide HCl 1 M, rincés trois fois à l'eau mQ puis calcinés à 450°C pendant 4h. Ces tubes ont été remplis à plein pour éviter des échanges air/solution de CO_2 , bouchés avec des opercules Téflon/Silicone. L'azide de sodium a été ajouté pour une concentration finale de 1 mM afin de prévenir le développement biologique. Des tubes de 6 mL (HDPE, *Wheaton*, trempés 24 h à HNO_3 (Analytical Grade, *Fisher*) 1,6 M, rincés à l'eau mQ 18,2 $M\Omega\ cm^{-1}$, puis conditionnés dans HNO_3 0,5M (Suprapur, *Merck*)) ont été utilisés pour stocker les échantillons dédiés aux analyses en éléments traces (ETM par HR ICP/MS et As par HPLC-HG-AFS). Ces échantillons ont été acidifiés à 2% avec HNO_3 (s.p., *Merck*). Tous les échantillons n'étant pas immédiatement analysés ont été stockés à 4°C à l'abri de la lumière.

Afin d'étudier la distribution par taille des molécules organiques, l'ultrafiltration assistée par centrifugation a été réalisée sur des échantillons d'eaux interstitielles à la station 12 en juillet 2012, mars et juillet 2013. Ces eaux ont été ultrafiltrées par l'utilisation des Vivaspin (3 kDa, 2-PES VS0291, *Sartorius*). La membrane de ces Vivaspin, étant conservée dans la glycérine, nécessite un rinçage initial pour éliminer des traces de carbone. La procédure de rinçage a été de filtrer 2 fois 25 mL de HCl (0,15 M, Trace Metal Grade, *Fisher*) puis 7 fois à l'eau mQ, jusqu'à ce que l'eau filtrée ne contienne pas plus que 0,5 $mg\ C\ L^{-1}$. Des Vivaspin ont été centrifugés à 4000g pendant 10 min à 20°C. Des eaux filtrées ont été dédiées à l'analyse quantitative de C et aussi aux propriétés optiques (Absorbance à l'UV-Vis et Fluorescence 3D) de la matière organique.

II-1.2. Prélèvements et traitement des eaux

En parallèle à chaque prélèvement de carottes sédimentaires, des prélèvements d'eau ont également été réalisés. La colonne d'eau a été prélevée en quatre profondeurs (0,2, 2,5, 5 et 10 m) par les plongeurs de la Marine Nationale avec des bouteilles en FEP (Fluorinated Ethylene Propylene, *Nalgène*) de 1 L, préalablement lavées à HNO₃ (Analytical Grade, *Fisher*) 10% (agitation par retournement pendant 24 h), rincées à l'eau mQ 18,2 MΩ cm⁻¹, puis conditionnées à HNO₃ (Trace Metal Grade, *Fisher*) 0,05 M. Ces eaux ont été ensuite filtrées (filtres en lignes, nitrate de cellulose, 0.2 μm, *Sartorius*) au laboratoire et stockés dans 4 flacons différents pour l'analyse des concentrations en: (i) COD (tube en verre 24 mL), (ii) éléments traces (tube HPDE 6 mL pour l'HR ICP/MS, flacon FEP 60 mL pour la voltamétrie), (iii) sulfate et éléments nutritifs (tube en polycarbonate 10 mL). Le conditionnement de ces aliquotes a été réalisé de la même façon que les eaux interstitielles. L'aliquote dans le flacon FEP dédiée à l'analyse voltamétrique a ensuite été irradié sous UV (lampe Hg 254 nm, 100W) pendant 24 h afin de dégrader des molécules organiques pour l'analyse des concentrations totales dissoutes en métaux.

En parallèle aux carottes de sédiment dédiées à la découpe, une autre carotte a été laissée stabiliser pendant un jour au laboratoire avant récupération de l'eau surnageante. Un dispositif constitué de 6 seringues de 60 mL, connectées deux par deux à des tubes Téflon, a été utilisé pour prélever précisément 120 mL d'eau surnageante à 2, 5 et 15 cm de l'interface sédiment/eau (*Fig. II-4*). Le prélèvement simultané aux trois profondeurs permet de minimiser les modifications susceptibles d'homogénéiser ces eaux. En tenant compte du volume prélevé et du volume interne du tube, le prélèvement a un impact sur 1,5 cm de hauteur à chaque profondeur, justifiant ainsi le choix des profondeurs de 2, 5 et 15 cm. La même procédure de filtration, séparation en différents aliquotes et conditionnement a ensuite été appliquée.

Afin d'évaluer la distribution de la contamination de l'eau de mer de surface [-0.5 m de profondeur, à l'aide d'un préleveur horizontal de 2,2 L (*Wildco*)] de la Rade de Toulon [au regard de la cartographie des sédiments de surface réalisée dans le programme CARTOCHIM (Tessier, 2012)], deux campagnes de prélèvement en début d'été (24 juin 2013) et d'hiver (17 février 2014) ont été réalisées en ~40 stations couvrant l'intégralité de la rade de Toulon (*Fig. II-6*). L'eau de mer brute (sans filtration) et filtrée sur place (filtres en lignes, nitrate de cellulose, 0.2 μm, *Sartorius*) ont été collectées dans des flacons FEP 60 ou 125 mL. Ces eaux ont été ensuite acidifiées (0,2% HNO₃, s.p, Merck) et irradiées au UV (lampe Hg 254 nm)

pendant 24 h. L'analyse sur ces eaux filtrées et non-filtrées permet d'étudier la distribution des métaux entre la fraction dissoute et semi-totale (Omanović et al., 2006). Cette dernière est considérée comme la somme de la fraction dissoute (inorganique et organique) et des particules détruites à l'acide et aux UV.

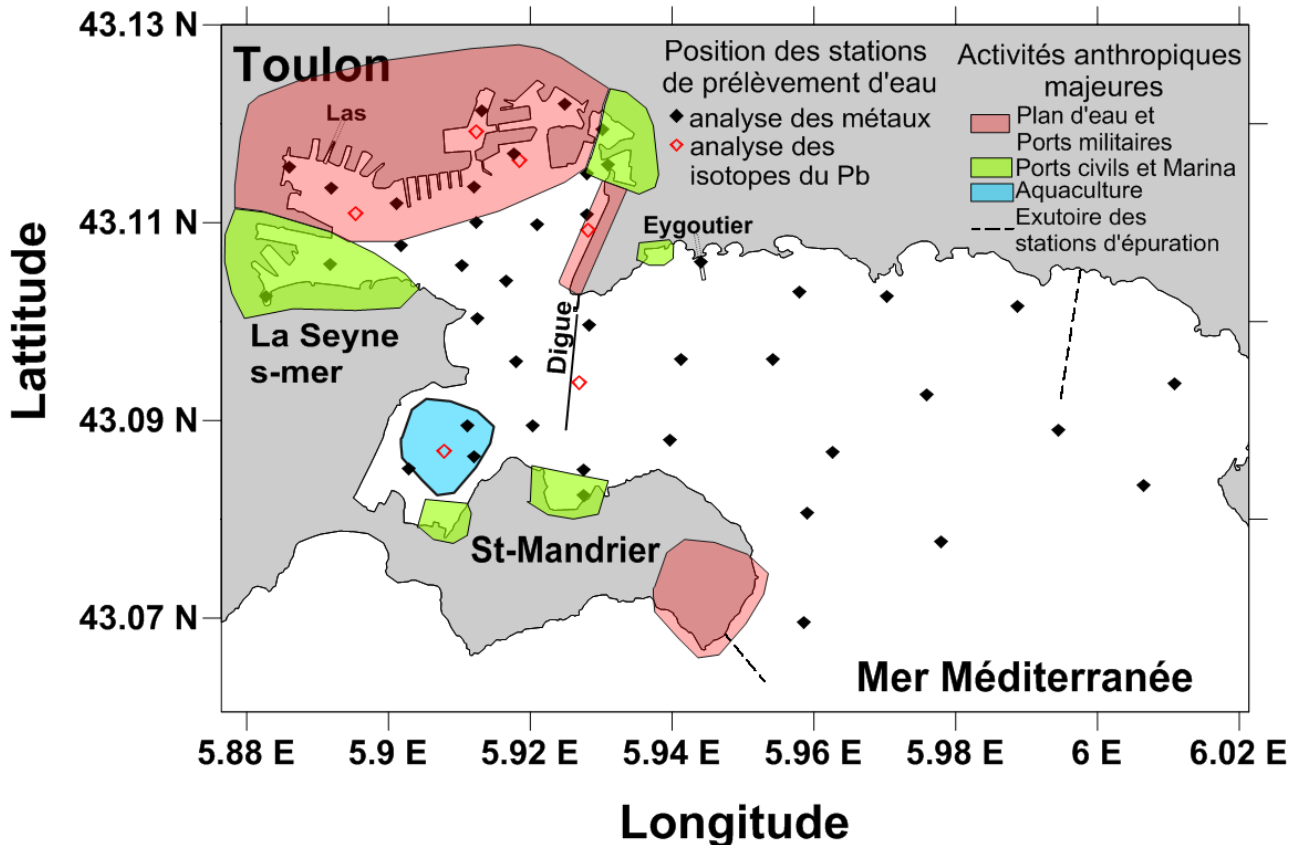


Figure II-5: Positionnement des stations de prélèvement d'eau de mer de surface pour la cartographie de la contamination dissoute, ainsi que celles pour l'analyse isotopique du Pb.

Pour analyser la signature isotopique du Pb des eaux de mer de surface, six stations ont été étudiées (Fig. II-6). L'eau de mer a été prélevée le 21 octobre 2013 en surface dans des flacons HDPE de 2 L préalablement lavés selon la procédure précédente. Ces analyses sont faites par l'Ifremer de Nantes. Des échantillons d'eau de mer ont été filtrés (0,45 μm , polycarbonate, *Nucleopore*) au laboratoire sous pression d'azote puis acidifiés à 0,1 % à HNO_3 (s.p.) pour être préservés. Les étapes suivantes consistent à (i) concentrer du Pb dissous par chélation au dithiocarbamate à pH 5,5 (tampon acétate, s.p., *Merck*), (ii) extraction liquide/liquide au solvant organique pour extraire le complexe Pb-dithiocarbamate de l'eau de mer (phase aqueuse), (iii) acidification avec HNO_3 (s.p., *Merck*) pour mobiliser Pb de la phase organique. Ces étapes permettent de concentrer Pb dans 400-500 mL d'eau de mer initial dans environ 2,5 mL (Facteur de concentration : 150-200 fois) d'eau acidifiée prête à l'analyse des isotopes stables du Pb.

II-2. Analyses des échantillons

II-2.1. Mesures des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, O₂ ...) sont caractéristiques d'un milieu environnemental. Pour une bonne interprétation des résultats, surtout en ce qui concerne la spéciation d'élément dans une condition quelconque, ces informations sont indispensables. Lors de cette étude, des mesures au laboratoire et in situ ont été respectivement réalisées pour les sédiments et la colonne d'eau.

II-2.1.1. Sédiments

Pour les carottes sédimentaires, des paramètres pH et Eh ont été mesurés. Une carotte de sédiments a été dédiée à ces mesures, à l'aide d'un tube pré-percé tous les cm sur la verticale et pré-scotché (Scotch imparméable avec toile renforcé, *Plasto*) le long du tube. Des pH/mV-mètres portatifs Cyberscan pH 310 (*Eutech Instruments*) et 93327 IP 67 (*Bioblock Scientific*) ont été utilisés respectivement pour la mesure de Eh et pH. Pour la mesure de Eh, l'électrode de mesure était en Pt (*Radiometer Copenhagen*) couplée à celle de référence en Hg/Hg₂Cl₂/KCl 3 M (*Radiometer Analytical*, E_{ref} = 255 mV/ENH, 25°C), calibrée avec la solution de Zobell (E_h = 430 mV/ENH à 25°C, *Thermo Scientific*). L'électrode de pH utilisée était combinée (Ag/AgCl/KCl 3M) et de type micropointe (diamètre de 5 mm, *Bioblock Scientific*), calibrée à pH 4,01, 7,01 et 10,01 (*HANNA*). Lors des mesures, le scotch est préalablement percé avec la pointe d'un cutter. L'électrode de Pt est ensuite introduite dans le sédiment en maintenant l'électrode de référence dans l'eau surnageante (ce qui évite le contact avec les sulfures). Une fois la valeur d'Eh obtenue, l'électrode de pH est introduite. La succession des mesures se faisait de haut en bas de la carotte de sédiment, après rebouchage du point précédant pour éviter la perte d'eau et l'intrusion d'oxygène. Pour plus de stabilité dans les mesures, les électrodes sont fixées sur une potence.

II-2.1.2. Eau

Les profils verticaux des paramètres physico-chimiques (température, oxygène dissous, pH, Eh, salinité, turbidité, chlorophylle-a) de la colonne d'eau ont été mesurés par une sonde multiparamètre Hydrolab DS5 (*OTT*) avec une résolution de 0,5 m. Les mesures ont été faites du bateau avec un data logger (TDS, *Recon*).

II-2.2. Analyses des sédiments

Les sédiments ont été congelés à -18 °C avant d'être lyophilisés à l'IRSN (la Seynes-sur-mer), puis tamisés à 2 mm et enfin broyés au mortier d'agate. La masse de sédiment a été mesurée à chaque étape (après centrifugation et après lyophilisation) afin de calculer la teneur en eau extraite par centrifugation et la teneur en eau résiduelle.

II-2.2.1. Analyse des teneurs en éléments majeurs et mineurs : FRX

La technique se base sur le principe de l'excitation d'une matière minérale sous rayons X (ondes électromagnétiques courtes), celle-ci émettant alors des rayons X secondaires fluorescents, spécifiques des éléments chimiques de l'échantillon par la relation longueur d'onde-masse atomique. L'analyse FRX sur des échantillons sédimentaires a été effectuée sur la FRX PW2400 *Philips* équipé d'un tube RX à anode au rhodium, au laboratoire CAM (Centre d'Analyse Minérale) de l'Université de Lausanne grâce à l'aide du Pr. Hans-Rudolf Pfeifer et du responsable technique Jean-Claude Lavanchy. Pour assurer l'homogénéité de la surface d'analyse, les sédiments précédemment lyophilisés et tamisés, ont été broyés à $50\text{ }\mu\text{m}$ par un broyeur composé de deux anneaux en carbure de tungstène. Ce sédiment en poudre très fine est ensuite soit déposé sur une boîte couverte de cellophane, soit pressé en pastille sous haute pression. L'étalonnage se fait sur des roches et des sols de concentrations connues. Les limites de détection de la technique sont $\sim 0,01\%$ pour des éléments majeurs (Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, S, Si, Ti) et de quelques ppm pour des éléments traces (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn).

II-2.2.2. Analyse des teneurs en carbone : COT-mètre

L'analyse du carbone (inorganique et total) particulaire a été effectuée sur un TOC- V_{CSH} (*Shimadzu*), équipé du module SSM-5000A. Le principe se base sur l'oxydation/transformation du carbone en CO_2 qui est, par la suite, entraîné par un flux continu d' O_2 jusqu'au détecteur infrarouge non dispersif. La teneur totale en carbone (C_T) est mesurée en réalisant une oxydation catalytique de l'échantillon à haute température (900 °C) sous flux d' O_2 . Cette oxydation transforme toutes formes carbonées en CO_2 . La calibration du C_T se fait avec du glucose (*Fisher Scientific*). Le carbone inorganique particulaire (CIP) est analysé après acidification de l'échantillon par H_3PO_4 à 200 °C , transformant les carbonates du sédiment en CO_2 . La calibration du carbone inorganique du CIP est réalisée avec un mélange $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (*Shimadzu*). La teneur en carbone organique particulaire (COP) est ensuite calculée par différence entre les valeurs de C_T et CIP.

II-2.2.3. Extraction et analyses chimiques

Extraction semi-totale à l'eau régale (HNO_3/HCl 1/3 v/v, Trace Metal Grade, *Fisher*) permet de dissoudre un grand nombre de phases porteuses (sauf silice) dans la matrice sédimentaire. Cette extraction est réalisée dans des réacteurs soumis aux micro-ondes (Multiwave 3000, *Anton Paar*) avec contrôle de la température et de la pression (Tessier, 2012). 100 mg de sédiments sont mis en contact avec 10 mL d'eau régale dans le réacteur en Téflon et soumis aux irradiations microondes (montée en puissance et maintien à 1200 W pendant 40 min). Une fois le programme fini, le minéralisat est dilué avec l'eau mQ, filtré (filtres en ligne, nitrate de cellulose, 0,2 μm , *Sartorius*) et finalement dilué à 100 mL. L'efficacité de l'extraction a été vérifiée avec des échantillons certifiés (PACS-2, National Research Council of Canada). En fonction des éléments, la précision a été comprise entre 0,9 et 7% de la valeur certifiée (Tessier et al., 2011).

Les extractions sélectives ont pour but de libérer des éléments précédemment adsorbés/incorporés sur/dans des phases porteuses du sédiment par compétition des sites d'adsorption ou par dissolution des phases porteuses. Le protocole d'extraction est le même quel que soit l'extractant : 0,6 g de sédiment tamisé/broyé dans 20 mL d'extractant dans des tubes de centrifugation (Corning). Ces tubes sont soumis à 24h d'agitation par retournement (6 rpm, *Reax 20, Heidolph*) avant d'être centrifugés (4000 rpm, 15 min). Le surnageant est ensuite filtré à 0,2 μm et stocké à 4°C jusqu'à leur analyse. Trois extractants ont été utilisés :

- L'extraction à l'ascorbate à pH 8,2 : cette extraction a pour but de dissoudre spécifiquement les oxyhydroxides de fer amorphe (Haese et al., 2000). La solution d'extraction est un mélange d'hydrogénocarbonate de sodium (0,6 M), citrate de sodium (0,2 M) et d'acide ascorbique (0,1 M). (*Pro Analysis, Fisher*)
- L'extraction à HCl 1M (suprapur, *Merck*) permet la dissolution oxyhydroxide de fer, des carbonates, phosphate et des monosulfures (Larner et al., 2008; Paul et al., 2009). Cette extraction permet également d'évaluer la biodisponibilité et la mobilité potentielle des éléments (Larrose et al., 2010).
- L'extraction alcaline (0.1 M NaOH, pH 13, s.p., *Merck*) est connue pour son efficacité d'extraction de la matière organique et également d'autres éléments [P, As, Al ... (Cappuyns and Swennen, 2008; Ho et al., 2012)] en compétition avec l'ion hydroxyl (OH^-).

II-2.3. Analyses des eaux

II-2.3.1. Analyses spectrophotométriques

La spectroscopie UV/Vis balaye des longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche d'infrarouge (200-1400 nm). Le principe se base sur la/les transition(s) électronique(s) que subissent des molécules/ions, exposés à l'énergie issue du rayonnement des photons. L'absorbance (A) enregistrée, est une fonction logarithmique de la transmittance [rapport de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon (I) et de celle traversant l'échantillon de référence(I_0)].

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C$$

Cette technique est utilisée en mode quantitatif en chimie analytique grâce à la loi de Beer-Lambert, liant l'absorbance et la concentration d'espèces chimiques concernées. L'absorbance est donc dépendante du trajet optique, de la concentration et du coefficient d'extinction molaire qui est propre au(x) réactif(s) utilisé(s).

Le spectromètre UV/Vis utilisé est un modèle DR 280 (*Hach Lange*), dont la lampe source est en tungstène, émettant des longueurs d'onde dans la gamme de 340-900 nm. Les analyses ont été réalisées dans des cuves en polystyrène (*Fisherbrand*), dont le trajet optique est de 1 cm. En raison de la faible quantité d'échantillons d'eau interstitielle récupérés, le volume de travail dans ces cuves a été fixé à 1,6 mL.



Figure II-6: Exemples du gradient de couleurs des complexes colorés d'analyse des sulfures (gauche), de l'ion ferreux (centre) et de l'ammonium (droite).

a. *Dosage de l'ion ferreux*

Dès la dernière moitié du XIX^e siècle, le dosage de l'ion ferreux (Fe_{II}) par des molécules organiques dotées de groupement chélatant de type « ferroin » (noyaux hétérocycliques azotés, e.i. phénantroline, pyridine, triazine, ketoxime...) a été mis au point. Ces composés forment avec Fe^{II} un complexe coloré mesurable par spectrophotométrie

(Stookey, 1970). Dans nos conditions, le choix a porté sur un sel monosodium de 3-(2-pyridyl)-5,6-bis-(4-phenylsulfonate)-1,2,4-triazine (Ferrozine®), formant avec Fe^{II} un complexe violet dont l'absorption est maximale à 562 nm. Le coefficient d'extinction molaire de la Ferrozine® est de $2,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Kononets et al., 2002), comparé à celui de la phénanthroline de $1,19 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Poe et al., 1980). Le protocole utilisé a été adapté de la littérature (Stookey, 1970; Viollier et al., 2000; Kononets et al., 2002; Yamamoto et al., 2010). Pour le dosage de Fe^{II} , 200 μL de la solution de Ferrozine de 0,01 M puis 800 μL d'eau mQ tamponnée à pH 4,7 par 100 μL du tampon acétate (1,1 M CH_3COOH glacial (Pro Analysis, Merck) et 1,6 M CH_3COONa (s.p., Merck)) sont injectés dans la cuve. 800 μL d'échantillon d'eau interstitielle (pH<2) sont ensuite ajoutés dans le mélange réactif. L'absorbance est enregistrée à 562 nm. Cette méthode étant spécifique à Fe^{II} , le dosage du Fe dissous total ($\text{Fe}_T = \text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}}$) requiert une réduction préalable des ions ferriques en ions ferreux par l'ajout d'une quantité proche de 10 mg (une mini-spatule) d'acide ascorbique (Pro Analysis, Merck). La concentration du Fe^{III} est déduite de la différence entre les analyses de Fe_T et Fe^{II} . La détection limite du protocole, dans ces conditions expérimentale, est proche de 0,5 μM de Fe. La linéarité a été vérifiée entre 0,5 et 100 μM de Fe ($R^2 = 0,99$), avant chaque nouvelle série d'analyse.

b. Dosage des sulfures dissous

En raison de la réactivité des sulfures dissous (ΣHS^-) dans les échantillons d'eaux interstitielles, ils doivent être piégés juste après l'extraction de l'eau interstitielle, sous forme de sulfures de Zn maintenus en solution grâce à la gélatine (cf. partie II.1.1b). Ces échantillons sont mesurés rapidement après la découpe des carottes, à l'aide du kit de dosage Spectroquant® 1.14779 (Merck) dont la gamme de mesure est de 0,1-1,5 mg L^{-1} de ΣHS^- pour un trajet optique de 1 cm. Cette méthode, analogue à la procédure EPA 376.2, consiste à ajouter 3 réactifs dans l'échantillon. L'ajout d'acide sulfamique (R_1 : $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$) minimise l'effet des ions nitrites susceptibles d'être présent dans des conditions suboxique/anoxique. Les sulfures (sous forme ZnS_s) réagissent avec le dichlorure de N,N'-diméthyl-1,4-phénylène diammonium (R_2) en présence de l'ion ferrique (R_3) pour produire du bleu de méthylène. La gamme d'étalonnage est préparée en dissolvant du $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Pro Analysis, Fisher) dans l'eau mQ purgée à N_2 et contenant à 30% de solution de piégeage. L'absorbance est mesurée à 665 nm. La linéarité a été vérifiée de 1 μM à 100 μM en ΣHS^- ($R^2 = 0,99$), avant chaque nouvelle série d'analyse.

c. Dosage des ortho-phosphates

Cette méthode a été développée par Murphy et Riley (1958). L'ortho-phosphate (SRP : Soluble Reactive Phosphate) réagit avec un mélange de molybdate d'ammonium et tartrate de potassium et d'antimoine à pH acide pour former l'acide phosphomolybdique, qui est ensuite réduit par l'acide ascorbique pour former du bleu de phosphomolybdène. Le mélange utilisé est un mélange de molybdate d'ammonium, d'acide sulfurique, de tartrate d'antimoine et acide ascorbique à respectivement 4 mM, 1,3 mM, 0,4 mM et 0,25 M (Pro Analysis). Ces réactifs sont préalablement préparés dans des flacons individuels et le mélange réactif est fait juste avant les analyses. Les échantillons d'eau interstitielle sont dilués par deux auxquels 200 μL du mélange réactif sont ajoutés. L'absorbance de ce complexe coloré est enregistrée à 885 nm après 5 min de temps de réaction. La détection limite du protocole est de 0,1 μM de SRP, l'étalonnage étant linéaire jusqu'à 20 μM ($R^2 = 0,99$).

d. Dosage de l'ammonium

L'analyse d'ammonium a été effectuée par le kit Spectroquant® 1.14752 (Merck). La méthode est analogue à la procédure EPA 350.1 qui se base sur la réaction d'ammoniac et un agent de chloration pour former la monochloramine. Cette dernière réagit ensuite avec du thymol pour donner un dérivé bleu d'indophénol. Les échantillons sont dilués par 4 auxquels 160 μL du réactif 1 (NaOH 5 M) sont ajoutés. Le réactif 2, présent en poudre est ensuite ajouté avec une micro-cuillère puis 2 gouttes du réactif 3 sont ajoutées au mélange. L'absorbance est enregistrée à 660 nm. Pour le trajet optique de 1 cm, la linéarité ($R^2 = 0,99$) est dans la gamme de 0,05-5 mg L^{-1} NH_4^+ (i.e. 3-300 μM NH_4^+).

e. Dosage des silicates

Ce protocole a été adapté de Aminot et Kérouel, (2004). La technique se base sur la formation de l'acide silicomolybdique à partir des silicates et des molybdates. Il existe deux formes d'acide silicomolybdique : α et β , en fonction du pH du mélange réactif. Ces deux formes n'ont pas le même coefficient d'extinction molaire (22 000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour la forme β et 40% moins pour la forme α). Dans la gamme de pH optimale pour la formation de la forme β (1,0-1,8) (Truesdale and Smith, 1975), la concentration d'acide sulfurique est inversement proportionnelle à la vitesse de formation du complexe. L'acide ascorbique est utilisé comme réducteur du complexe formé. Pour éliminer les interférences liés à l'arséniate et aux phosphates, l'acide oxalique est ajouté dans le mélange pour détruire des complexes

arséniomolybdate et phosphomolybdate (Truesdale and Smith, 1976). L'acide oxalique dégrade également, mais lentement le complexe silicomolybdate. C'est la raison pour laquelle le réducteur, l'acide ascorbique est mélangé à l'acide oxalique pour que ces derniers agissent en même temps sur le mélange réactif. 3 g de molybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Pro Analysis, *Normapur*] sont dissous dans 30 mL d'acide sulfurique 1,5 M. Les concentrations respectives d'acide oxalique et d'acide ascorbique utilisés sont respectivement de 0,8 et 0,15 M. Les échantillons d'eau interstitielle sont dilués par 8 puis 100 μL du réactif de molybdate sont ajoutés. Après un temps réactionnel de 10 min, un mélange à 50/50 v/v d'acide oxalique et ascorbique préalablement préparé est ajouté. L'absorbance est enregistrée 20 min après, à 810 nm. La présence des sels dans les échantillons marins réduit l'intensité d'absorbance et la cinétique de développement du complexe coloré (Armstrong, 1951). La gamme d'étalonnage (1-50 μM de silicate, $R^2 = 0,99$) est préparée avec le même facteur de dilution que celui des échantillons, à partir d'une solution d'eau de mer de surface de la rade de Toulon, contenant très peu de silicate. La procédure a été vérifiée par l'analyse du matériel certifié de référence (MISSISSIPPI-3, Environment Canada).

f. Dosage des sulfates

Le dosage des sulfates dans des eaux marines se base sur le principe de la précipitation du sulfate de baryum. Ce précipité est maintenu en suspension grâce à un tensioactif, Tween® 20 (Polyoxyéthylène(20)sorbitan monolaurate) dont la turbidité est enregistrée à 650 nm. Le réactif utilisé pour ce dosage est préparé en dissolvant du BaCl_2 (Pro Analysis, *Normapur*) à 0,4 M dans une solution diluée par 4 de Tween® 20 (*Sigma-Aldrich*). La gamme d'étalonnage utilisée est de 0,05 mM à 1 mM en sulfates ($R^2 = 0,98$). Pour les analyses, 40 μL d'acide chlorhydrique 1 M et 200 μL de réactif sont mélangés dans 2 mL d'étalon ou 2 mL d'échantillons préalablement dilués par 50.

II-2.3.2. Analyse du carbone

a. COD/CID

L'analyse du carbone a été effectuée sur un TOC-V_{CSH} (*Shimadzu*), équipé d'un passeur d'échantillons ASI-5000A. Le principe est le même que l'analyse du C particulaire. Les deux formes de carbone présentes dans des eaux naturelles sont le carbone organique (COD) et inorganique (CID). La teneur en carbone totale (C_T) est analysée à 680°C en présence d'un catalyseur d'oxydation, des billes d'alumines enrobées de platine. Cette étape volatilise la totalité des formes carbonées dans l'échantillon en CO₂, et le flux continu d'O₂ à 150 mL min⁻¹ entraîne le CO₂ formé vers le deshumificateur et le piège à halogène avant d'atteindre la cellule de détection IR. La forme inorganique du carbone est analysée par acidification de l'échantillon (pH < 3) par l'acide phosphorique (4,5 M, Analytical Grade, *Fisher*) dans le module IC Reaction Vessel, transformant les formes carbonatées en CO₂. La concentration en COD peut alors être calculée par différence entre les valeurs de C_T et de CID. Une autre méthode parallèle peut être appliquée pour éviter la propagation des erreurs liée au calcul C_T -CID, consistant à doser directement la concentration en carbone organique non-volatil (NPOC: non-purgable organic carbon). Pour cela, l'échantillon est préalablement acidifié avec HCl (2 M, Analytical Grade, *Fisher*) puis dégazé (1 à 5 min) sous flux d'O₂ avant d'être injecté dans le four à 680°C. Cette procédure a été préférée pour l'analyse des échantillons. Les gammes d'étalonnage en COD et CID sont préparées à partir de l'hydrogénophthalate de potassium et d'hydrogencarbonate de sodium (Pro Analysis, *Fisher*), avec une détection limite estimée à 0,1 mg_C L⁻¹ et sur des gammes respectivement de 0-5 et 0-50 mg_C L⁻¹. A chaque série d'analyse, le matériel certifié de référence (MISSISSIPPI-3, Environment Canada) est ajouté dans la séquence pour vérifier la stabilité et la justesse analytique.

b. Propriétés spectroscopiques des matières organiques: analyses par spectrophotométrie UV/Vis et Fluorescence 3D

La qualité de la matière organique peut être caractérisée par son absorbance dans le domaine UV/Visible et sa capacité à émettre de la fluorescence après avoir été exposée à une énergie excitatrice.

Les spectres d'absorbance UV/Vis des échantillons (colonne d'eau/eau surnageante, eau interstitielle, extraction à NaOH 0,1M) ont été enregistrés de 200 à 600 nm, en utilisant

des cuves en quartz de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible UV-1800 (*Shimadzu*). Ce spectromètre, à double faisceau, peut balayer de 190 à 1100 nm, avec une précision et un incrément de 0,1 nm. Chaque pente spectrale, correspondant à la diminution exponentielle de l'absorbance dans des intervalles de longueur d'onde déterminés, est ensuite calculée selon la formule suivant :

$$\ln(a_\lambda) = \ln(a_{\lambda_{ref}}) - S(\lambda - \lambda_{ref})$$

Il a été démontré que le ratio des pentes spectrales (r_s , ratio de la pente spectrale de 275-295 nm sur celle de 350-400 nm), ainsi que le ratio E_2/E_3 (absorbance à 254 nm par rapport à l'absorbance à 355 nm), sont inversement corrélés au poids moléculaire moyen de la matière organique (Peuravuori and Pihlaja, 1997; Helms et al., 2008; Wang et al., 2009). Le calcul de l'indice $SUVA_{254}$ (absorbance à 254 nm normalisé à la concentration en carbone, $L\ mg_C^{-1}\ m^{-1}$) a été également largement utilisé comme indicateur de l'aromaticité de la matière organique, confirmé notamment par la Résonance Magnétique Nucléaire du C^{13} [C^{13} -NMR, Weishaar et al., (2003)].

Les propriétés de fluorescence des échantillons ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre de fluorescence FL4500 (*Hitachi*), équipé d'une source lumineuse (lampe de Xénon). En balayant des longueurs d'onde d'excitation, l'intensité de fluorescence est enregistrée en fonction des longueurs d'onde d'émission grâce à un système de photomultiplicateur. Une matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) est ainsi enregistrée (λ_{ex} , λ_{em} , $I_{fluorescence}$). Les conditions opérationnelles sont les suivantes: cuve en quartz miroitée (permettant d'accroître la sensibilité de la technique) de trajet optique de 1 cm, vitesse de balayage : $2400\ nm\ min^{-1}$, gamme de λ_{ex} : 200-500 nm, gamme de λ_{em} : 200-600 nm par pas de 5 nm, temps de réponse 0,1 s. Le traitement de ces matrices de fluorescence a été réalisé à l'aide du logiciel PARAFAC (Parallel Factor Analysis, Stedmon et al., 2003; Luciani et al., 2008). Cet algorithme permet de séparer et d'estimer l'allure générale de chaque fluorophore ainsi que la contribution de fluorescence (u. a.) de chacun dans le mélange.

II-2.3.3. Analyse des éléments traces

a. *HR ICP/MS*

L'analyse des concentrations en éléments traces dans les différents extraits de sédiments (extractions quasi-totale et sélectives), ainsi que dans les échantillons d'eau (colonne d'eau, eau surnageante, eau interstitielle) a été réalisée par HR ICP/MS (High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy, Element 2, Thermo Finnigan) au Ruđer Bošković Institut (RBI) de Zagreb (Croatie) par le Dr. Dario Omanović. Un torche à plasma d'argon (6000-8000 K) atomise et ionise l'échantillon. Des champs magnétique et électrostatique successivement appliqués, dévient et filtrent les ions afin que seuls ceux ciblés atteignent le spectromètre de masse. Le ratio masse/charge est enregistré et le résultat est obtenu en coups correspondant à la masse spécifique des ions/éléments. L'étalonnage se fait par une solution multi-élémentaire certifié (24 éléments, CertiPur, Merck). Un large éventail d'éléments a été analysé : ^{109}Ag , ^{27}Al , ^{75}As , ^{138}Ba , ^9Be , ^{209}Bi , ^{111}Cd , ^{59}Co , ^{52}Cr , ^{133}Cs , ^{63}Cu , ^{56}Fe , ^7Li , ^{55}Mn , ^{95}Mo , ^{98}Mo , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{85}Rb , ^{121}Sb , ^{77}Se , ^{120}Sn , ^{86}Sr , ^{47}Ti , ^{205}Tl , ^{238}U , ^{51}V , and ^{66}Zn . Le contrôle de qualité a été vérifié par l'analyse du matériel de référence (River Water Reference Material for Trace Metals, SLRS-4, National Research Council Canada). Des échantillons ont été dilués dans l'eau acidifiée à HNO_3 (suprapur, Merck) avec un étalon interne (^{115}In , élément très peu présent dans des milieux naturels et convenable au rapport masse/charge des éléments recherchés pour les 3 résolutions de l'appareil). Afin de minimiser l'effet de matrice liée aux sels, les échantillons d'eaux ont été dilués par 10. De plus, la sensibilité analytique a été corrigée pour certains éléments en réalisant des ajouts dosés sur des échantillons d'eau de mer et de minéralisats de sédiments marins. Les corrections de pente appliquées pour les échantillons d'eau de mer sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Coefficients de correction appliqués après calibration des analyses par HR ICP/MS dans une matrice salée (par rapport à l'eau mQ).

^{27}Al	^{138}Ba	^{209}Bi	^{59}Co	^{111}Cd	^{63}Cu	^{56}Fe	^{55}Mn	^{60}Ni	^{208}Pb	^{85}Rb	^{121}Sb	^{120}Sn	^{238}U	^{66}Zn
0,92	0,89	0,83	0,98	0,94	0,81	0,89	0,94	0,92	0,87	1,02	0,95	0,95	1,00	0,84

Des comparaisons et inter-calibrations entre les différents outils analytiques utilisés (HR ICP/MS CP/MS du laboratoire EPOC/Bordeaux, FRX du laboratoire CAM/Lausanne) ont été réalisées et montrent une bonne concordance dans les résultats obtenus (Tableau II-2).

Tableau II-2: Inter-calibration des techniques analytiques utilisées par différents laboratoires. La pente de comparaison est présentée avec le coefficient de corrélation entre parenthèse sur une base de 60 échantillons.

Pente (R ²)	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn
	<i>HR ICP/MS, RBI</i>							
Cu	FRX, CAM 0,95 (0,99)							
	ICP/MS, EPOC 0,88 (0,96)							
Fe		FRX, CAM 1,15 (0,94)						
Mo			ICP/MS, EPOC 0,99 (0,95)					
Ni				ICP/MS, EPOC 1,06 (0,82)				
Pb					ICP/MS, EPOC 0,97 (0,98)			
Sr						FRX, CAM 1,17 (0,93)		
V							ICP/MS, EPOC 1,09 (0,9)	
Zn								FRX, CAM 0,98 (0,99)
								ICP/MS, EPOC 0,88 (0,98)

b. HPLC-HG-AFS

Un couplage HPLC-HG-AFS (High Performance Liquid Chromatography-Hydrate Generation-Atomic Fluorescence Spectroscopy, Thermo-PS Analytical) a été utilisé pour l'analyse de la spéciation d'arsenic (As^{III}, Diméthyle arsenic (DMA), Monométhyle arsenic (MMA), As^V) avec une détection limite inférieure à 1 µg L⁻¹. L'échantillon est injecté (100-150 µL) et drainé par un éluant de tampon phosphate (20 mM, pH 6,2) à 0,5 mL min⁻¹ sur une

colonne d'échange anionique PRP-X100 (Hamilton, 79852, 150 x 2,1 mm PEEK aux particules de 5 µm). L'As^{III} (H₃AsO₃ neutre à pH 6,2) n'est pas retenu par la colonne et sort au temps mort (~1 min). Les formes méthylées et As^V (HAsO₄²⁻ et H₂AsO₄⁻) sont retenus et sont élués à 1,2, 1,5 et 2,4 min, respectivement pour DMA, MMA et As^V. Le temps d'analyse total est fixé à 4 min, permettant d'éluer 4 fois le volume de la colonne. Ces espèces arséniées sont ensuite transférées vers le module de génération d'hydrures, où l'apport du réducteur NaBH₄ et HCl produit de l'hydrogène :



L'atome hydrogène va réduire l'élément E d'un degré m à n et former du dihydrogène, volatile et inflammable. En ce qui concerne l'As, sa réduction forme des hydrures, volatiles et très toxiques. Les produits de cette réaction sont l'arsine (As^{-III}H₃) pour les formes inorganiques (As^{III} et As^V) et CH₃AsH₂, (CH₃)₂AsH pour les formes méthylées (MMA, DMA). Il est à noter que le rendement de la réaction de réduction n'est pas identique à toutes les espèces d'As: il est maximal pour l'As^{III} et minimal pour des formes méthylées (Ipolyi and Fodor, 2000). Les produits de la réaction totale (liquide et gazeux) sont entraînés dans un séparateur gaz-liquide et des composés volatiles (des hydrures et du dihydrogène formés) sont drainés par le gaz vecteur (Ar) à une membrane de séchage (Perma Pure) avant d'atteindre le module de détection. Ce module est constitué d'une cheminée à flamme de dihydrogène atomisant les atomes, une lampe à cathode creuse boostée comme source d'excitation, 3 lentilles de collecte et de séparation des radiations, un filtre interférentiel et la détection par photomultiplicateur. Les hydrures d'arsenic sont ainsi atomisés par la flamme de dihydrogène et les atomes d'As sont excités par l'énergie de la lampe à cathode creuse. L'intensité de fluorescence de résonance, émise lors de la désexcitation est mesurée et proportionnelle à la concentration en atomes et à l'intensité du signal de la source d'excitation. La lampe à cathode creuse doit être ainsi préchauffée pendant au moins 30 min pour atteindre la stabilité.

Une autre possibilité de l'instrument est le by-pass de la colonne de chromatographie, ce qui permet une injection directe de 200 µL d'échantillon au module HG-AFS tout en conservant le passeur d'échantillon et l'automatisation du module HPLC. Cette possibilité permet une analyse directe de la concentration totale en As, en absence significative des

interférences, en comparaison à l'ICP-MS. La détection limite est de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ avec un temps d'analyse de 90 secondes. Le seul inconvénient est la différence de rendement de réduction des espèces d'As, aboutissant à différentes sensibilités. Il nécessite donc un traitement préalable (oxydation/réduction) de l'échantillon dans le cas où différences espèces peuvent être présente (conditions sub- ou anoxique).

L'analyse directe d'As (en by-passant la colonne HPLC) est convenable à l'analyse d'As dans l'eau de mer (ou d'estuaire), présentant des niveaux de concentration faible ($<1.2 \mu\text{g L}^{-1}$) et variant peu et où la matrice salée pose un problème analytique pour l'ICP/MS. Compte tenu des niveaux de concentration en As plus élevés et du changement de spéciation ($\text{As}^{\text{V}} \Rightarrow \text{As}^{\text{III}}$) lié aux processus diagénétiques, le couplage HPLC-HG-AFS s'est montré adapté à l'analyse des eaux interstitielles.

c. Voltampérométrie

Si la matrice salée est le problème majeur pour l'analyse élémentaire des métaux/métalloïdes à l'état d'ultra-traces par ICP/MS, elle ne pose aucun problème pour l'analyse voltampérométrique. Les analyses ont été réalisées sur un appareil VA663 équipé d'une interface IME663 connectés à un potentiostat $\mu\text{Autolab III}$ (Metrohm). En mode ASV (Anodic Stripping Voltammetry), la technique consiste à pré-concentrer les éléments d'intérêt (Cd, Cu, Pb et Zn) sous forme d'amalgame sur l'électrode de travail (à goutte de mercure pendante HDME, $0,25 \text{ mm}^2$, générée/maintenue par flux d'azote à 1 bar) en lui imposant un potentiel négatif par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl/KCl s.p. saturé) sous agitation constante pendant un temps de dépôt/accumulation. Une fois le(s) élément(s) concentré(s) sur la goutte, une brève période d'équilibre (10 s) est appliquée, puis l'étape de balayage en mode DP (Differential Pulse) permet de réoxyder successivement les éléments et d'en quantifier la concentration à partir du signal obtenu (aire/hauteur du pic ou de sa dérivée 2^{nde}). La calibration se fait par ajouts dosés des concentrations contrôlées par un système de burette (Tecan) à haute précision. L'ensemble de la procédure est automatisée à l'aide du logiciel GPES (Metrohm). Certains éléments (ex. Co et Ni) ne peuvent être analysés par cette technique car ils ne forment pas d'amalgame avec Hg. Il reste toutefois possible de les doser en ajoutant un ligand (Nioxime) dans l'échantillon, formant un complexe fort avec ces métaux. Les complexes ainsi formés peuvent ensuite être accumulés sur l'électrode de travail à un potentiel défini. Un balayage en mode DP vers les potentiels positifs (CSV: Cathodic

Stripping Voltammetry) permet de réduire les métaux accumuler et d'en quantifier la concentration.

Pour analyser les concentrations totales dissoutes (ou non-filtrés) des métaux, les échantillons sont préalablement acidifiés à HNO₃ s.p. et irradiés aux UV pour dégrader les ligands organiques (cf. section II-1-2), susceptibles de complexer les métaux et de perturber l'analyse (ex. surfactants). Trois groupes d'éléments ont été analysées lors de cette thèse grâce à la voltamétrie (Tableau II-3), en utilisant les procédures préalablement mises au point (Omanovic et al., 2006, Louis et al., 2009 MC, Oursel et al., 2013 MPB). La précision analytique a été régulièrement validée par des mesures sur l'échantillon certifié CASS-5.

Tableau II-3: Tableau récapitulatif des conditions et paramètres de l'analyse des métaux par voltamétrie.

Eléments	Tampon (pH)	Temps (potentiel de dépôt)	Potentiel initial et final de balayage	Position des pics dans l'eau de mer
Cu, Cd, Pb	HNO ₃ s.p. (<2)	600 sec. (-0,8 V)	-0,75 V à 0,02 V	Cu -0,15±0,03 V Pb -0,37±0,03 V Cd -0,57±0,03 V
Zn	Acétate de sodium s.p. 4M (5.5)	120 sec. (-1,2 V)	-1,15 V à -0,75 V	Zn -0,96±0,03 V
Ni, Co	Acide borique/NaOH s.p. 1M (9)	60 sec. (-0,7 V)	-0,75 V à -1,2 V	Ni -0,88±0,03 V Co -1,05±0,03 V

Afin d'automatiser complètement la séquence d'analyse et donc augmenter très sensiblement le rendement analytique (i.e. pouvoir analyser plusieurs centaines d'échantillons) tout en conservant un niveau de propreté adapté à l'analyse d'ultra-traces, un système autosampler (12 échantillons) a été développé par le Dr. Dario Omanović (RBI, Croatie). Le système est composé de pompes péristaltiques permettant l'injection puis l'évacuation de l'eau de rinçage (eau acidifiée à HNO₃ s.p.). Ainsi, la cellule est rincée avant chaque analyse avec 2 fois 20 mL d'eau acidifiée (HNO₃ s.p.) puis une fois 10 mL d'échantillon. 10 mL d'échantillon (acidifié) sont par la suite injectés dans la cellule en verre, dégazés pendant 300 secondes avec N₂. Les éléments Cu, Cd, Pb sont les premiers analysés par une technique d'ajouts dosés, à l'aide de 3 burettes TECAN contenant une solution standard de ces 3

éléments. Les ajouts sont automatiquement ajustés à partir de l'intégration des pics mesurés lors de la première mesure. A l'issue de cette première séquence, 100 μL d'une solution d'acétate de sodium 4 M s.p. sont injectés pour permettre l'analyse de Zn (pH \sim 5.5). L'analyse des concentrations en Co et Ni étant basée sur une autre procédure, cette séquence est réalisée séparément. Après injection de 10 mL d'échantillons dans la cellule, 1 mL de tampon borate (pH \sim 9) et 11 μL de solution de Nioxime 0,01 M sont injectés, suivi de la détermination des concentrations en Co et Ni par ajouts dosés.

La programmation analytique, ainsi que le traitement des résultats se font grâce au logiciel SC Setup/VoltAA développé par Dr. Dario Omanović. La dérivé seconde des voltammogrammes a été utilisée pour traiter automatiquement les pics des métaux et déterminer leur hauteur/aire, car elle permet de minimiser l'influence d'une ligne de base non-linéaire (Omanović et al., 2010) sans nécessiter un traitement manuel de chaque voltammogramme.

II-2.3.4. Analyse des isotopes stables du plomb

Dans le but d'identifier la source du stock de plomb, l'analyse de la signature isotopique du Pb dans des minéralisats de sédiments a été effectuée au laboratoire EPOC de l'université de Bordeaux avec l'aide du Pr. Jörg Schäfer et du Dr. Lionel Dutruch. La signature isotopique du Pb dans les échantillons d'eau de mer et dans des moules issus de la banque d'échantillons de l'Ifremer, collectés dans la baie du Lazaret, a été analysée à l'IFREMER de Nantes par l'équipe du Dr. Christophe Brach-Papa.

Les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb dans des minéralisats de sédiments sont analysés par ICP/MS (quadropole XSeries 2, ThermoScientific). L'intensité du signal est enregistrée tous les 10 ms pendant 300 secondes (soit 30000 analyses) pour les 3 isotopes. La signature isotopique est analysée également sur un échantillon certifié (SRM-981, NSIT). La méthode de « bracketing » a été utilisée pour corriger le drift analytique et le biais de masse. Cette méthode consiste à intercaler l'analyse d'un réplikat d'échantillon entre deux échantillons certifiés. La procédure est répétée 2 fois. La signature isotopique de chaque réplikat d'échantillon est corrigée par rapport à la variation moyenne de la signature des échantillons certifiés précédents et suivants. La déviation standard interne sur 192 analyses a été respectivement de 0,16% et 0,24% pour les ratios $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

II-3. Outils de modélisation

Les outils de modélisation sont complémentaires à l'approche expérimentale, permettant de décrire un système complexe, simuler des phénomènes ou processus, évaluer/calculer des paramètres clés de ces processus. Au cours de cette étude, deux approches de simulation ont été appliquées sur la base des données obtenues.

II-3.1. PROFILE

PROFILE (Version 1.0) est un code de calcul monodimensionnel appliqués à la simulation de profils verticaux d'éléments dans les eaux interstitielles, développé par (Berg et al., 1998) et largement utilisé pour interpréter des réactions diagénétiques (Boudreau, 1997; Couture et al., 2010; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014). Ce code permet de :

(i) fitter le profile vertical dont l'allure traduit la réaction ayant lieu dans la zone de variation : une concavité ou une convexité de la courbe traduisent respectivement une production ou une consommation de l'espèce dans la zone considérée (*Fig. II-7*).

(ii) calculer le taux de réaction (R_{net} : production/consommation, *Fig. II-7*) en tenant compte des processus physico-chimiques (diffusion verticale), et biologiques (bioturbation et bioirrigation) (Boudreau, 1997; Berg et al., 1998; Couture et al., 2010) à partir de l'équation différentielle ordinaire (ODE : ordinary differential equation) suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_{sed} + D_{bio}) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \phi \alpha (C_o - C) + R_{net} \quad (\text{Eq. II - 1})$$

Dans l'hypothèse de l'état stationnaire ($\partial C/\partial t = 0$), l'ODE est réduite :

$$R_{net} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_{sed} + D_{bio}) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \phi \alpha (C_o - C) \quad (\text{Eq. II - 2})$$

Dont R_{net} est le taux de réaction calculée ($\text{nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), ϕ est la porosité du sédiment, D_{sed} est le coefficient de diffusion ionique/moléculaire sédimentaire de l'espèce considérée ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), D_{bio} est le coefficient de bioturbation ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ individu}^{-1}$), $\partial C/\partial x$ est la variation de la concentration de l'espèce dans la zone de variation considérée (nmol cm^{-4}), α est le coefficient de bioirrigation (s^{-1}), C_o et C sont respectivement la concentration de l'espèce chimique considérée dans l'eau surnageante et l'eau interstitielle (nmol cm^{-3}).

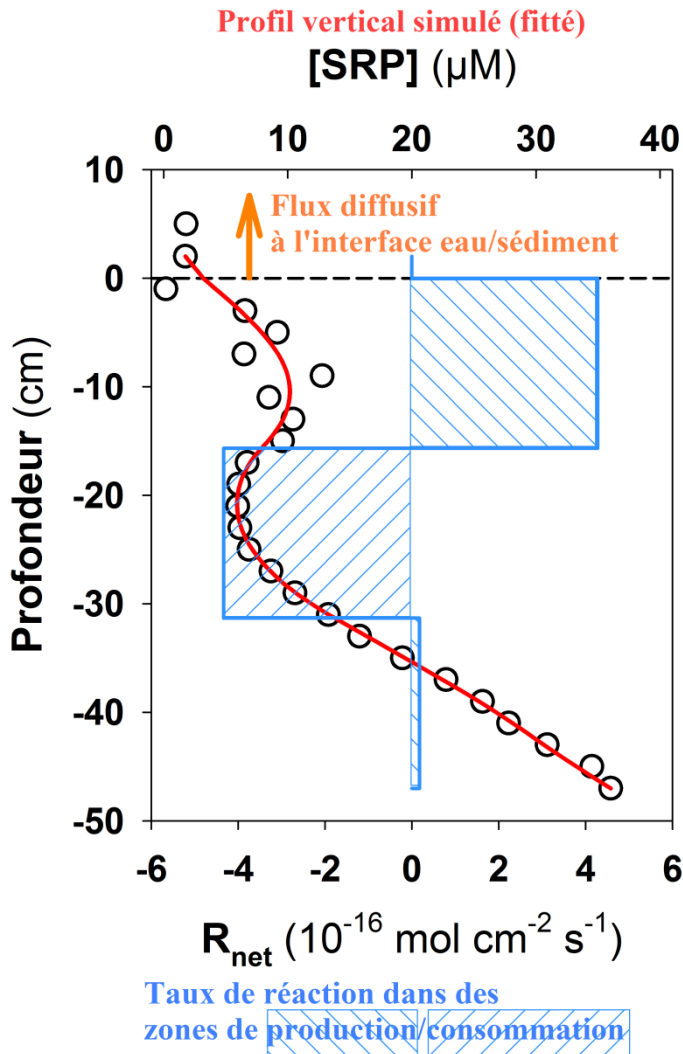


Figure II-7 : Exemple du profil des orthophosphates (Juillet 2013, station 12) simulés par PROFILE (ligne rouge) à partir des données expérimentales (points ronds) avec des zones de productions/consommation caractérisées par le taux de réaction (ligne bleu). Le flux diffusif à l'interface eau/sédiment est aussi calculé par la loi de Fick.

La porosité (ϕ) est calculée (Avnimelech et al., 2001) à partir du pourcentage en eau ($\%_{\text{H}_2\text{O}}$) du sédiment déterminé à partir de la pesée des sédiments lyophilisés et humides et ρ_{sed} est la densité des sédiments (0.64 g cm^{-3} , (Tessier, 2012)) :

$$\phi = \frac{\%_{\text{H}_2\text{O}}}{\%_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1 - \%_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{sed}}}} \quad (\text{Eq. II - 3})$$

Le coefficient de diffusion ionique/moléculaire dans des sédiments (D_{sed}) est corrigé à partir de celui dans l'eau (D_{water}), en tenant compte de la porosité du sédiment (ϕ) (Boudreau, 1999):

$$D_{\text{sed}} = \phi^2 \times D_{\text{water}} \quad (\text{Eq. II - 4})$$

Le coefficient de diffusion dans l'eau des espèces est obtenu à partir de la littérature (Li and Gregory, 1974; Leaist, 2007) et corrigé pour la température correspondante à l'eau surnageante de chaque campagne de prélèvement selon l'équation de Stokes-Einstein (Li and Gregory, 1974). Ce coefficient est considéré comme n'étant pas modifié par les changements de spéciation de l'élément considéré. Ceci reste une approximation mais en l'état le logiciel PROFILE ne permet pas de prendre en compte un coefficient de diffusion variable, ce qui de toute façon nécessiterait de (1) résoudre la spéciation chimique en chaque point (donc de coupler à PROFILE un code de spéciation chimique) et (2) de connaître les coefficients de diffusion des différentes espèces d'un même élément.

Dans la rade de Toulon, notamment dans le nord de la petite rade, les populations en algues et macro-organismes benthiques sont très réduites (Bernard et al., 2001), potentiellement à cause du très fort niveau de contamination chimique des sédiments, les processus de bioturbation et bioirrigation sont donc considérés comme négligeables (Dang et al., 2014). La formation de l'ODE du code est alors réduite :

$$R_{net} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_{sed} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Eq. II - 5})$$

La résolution de l'ODE permet ainsi de calculer le taux de production ou de consommation de l'espèce dans la zone de la réaction, traduite respectivement par un R_{net} positif ou négatif.

L'équation II-1 et l'ensemble de ses dérivés (Eq. II-2 à Eq. II-5) ne tiennent pas compte du flux advective due à la compaction du sédiment pendant l'enfouissement. Afin de vérifier l'hypothèse de sa négligibilité, le nombre de Péclet doit être calculé. Ce dernier représente le transfert massique par advection sur celui de la diffusion.

$$P_e = \frac{l \times v_s}{D_{sed}} \quad (\text{Eq. II - 6})$$

dont l , correspond à l'épaisseur du sédiment étudié (~50 cm), v_s est la vitesse de sédimentation [0,21 cm an⁻¹, (Tessier et al., 2011)] et D_{sed} est le coefficient de diffusion moléculaire dans le sédiment de l'espèce chimique considérée. Dans cette étude, le nombre de Péclet est systématiquement < 0,1, démontrant que l'advection est un processus mineur par rapport à la diffusion verticale.

(iii) estimer le flux diffusif à l'interface eau/sédiment à partir du gradient de concentration entre deux compartiments selon la 1^{ère} loi de diffusion de Fick (*Fig. II-7*) :

$$J = -\phi \times D_{sed} * \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. II - 7})$$

Dont J est le flux diffusif à l'interface (nmol cm⁻³ s⁻¹), D_{sed} est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce considérée dans des sédiments et ∂C/∂x est la variation de la concentration de l'espèce dans la zone de variation considérée.

II-3.2. PHREEQC

Les calculs thermodynamiques permettent de simuler un système complexe à partir des réactions et constantes thermodynamiques issues des bases de données. PHREEQC [Version 2.18.3, (Parkhurst and Appelo, 1999)] a été utilisé pour (1) calculer la spéciation chimique des éléments dans la fraction dissoute, (2) estimer l'indice de saturation d'une phase minérale, (3) simuler des interactions solide/liquide par des processus de sorption, dissolution/précipitation et (4) évaluer l'influence des phénomènes de complexation des ET par la matière organique sédimentaire.

II-3.2.1. Calcul de spéciation chimique de la fraction dissoute

Pour le calcul de la spéciation des éléments dissous, chaque équilibre dans la base de données de PHREEQC est écrit par association des espèces aqueuses majeures (MAS, master aqueous species) caractérisés par l'ion libre de l'élément et de son état d'oxydation (i.e. Cl⁻ pour du chlore ou Fe⁺³ pour du fer ferrique). L'association de ces MAS pour former un composé doit satisfaire l'équation de la loi d'action de masse pour chacun et est caractérisée par une constante d'équilibre thermodynamique liée à l'écriture de la réaction (i.e. Fe⁺³ + 3Cl⁻ = FeCl₃, logK = 1,13 à 25°C). Cette constante est calculée à partir de l'équation de la loi d'action de masse sur l'activité de chaque espèce, par exemple pour le complexe FeCl₃ :

$$10^{1.13} = \frac{\alpha_{FeCl_3}}{\alpha_{Fe^{+3}} \alpha_{Cl^-}^3} \quad (\text{Eq. II - 8})$$

Ou génériquement :

$$K_i = \alpha_i \prod_m^{M_{aq}} \alpha_m^{-c_{m,i}} \quad (\text{Eq. II - 9})$$

K_i et α_i sont respectivement la constante d'équilibre et l'activité du composé i , m correspond à chaque MAS jusqu'à leur nombre total (M_{aq}), chaque MAS est considéré par son activité (α_m) et son coefficient stœchiométrique (c_m). La constante K est température-dépendante et la variation de K en fonction de T est corrigée par la loi de Van't Hoff.

L'activité d'une espèce chimique i dans PHREEQC est calculée par le produit de sa concentration (C_i) et du coefficient d'activité (γ_i). Ce dernier est dépendant de la force ionique (I) de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i z_i^2 \quad (\text{Eq. II - 10})$$

dont C_i et z_i concentration et charge de chaque MAS i jusqu'au nombre total des espèces (n).

Le coefficient d'activité des espèces dans la solution peut être déterminé par l'équation de Davies (Eq. II-11) ou l'équation étendue de Debye-Hückel (Eq. II-12) ou équation de WATEQ Debye-Hückel (Eq. II-13):

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0,3 I \quad (\text{Eq. II - 11})$$

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}} \quad (\text{Eq. II - 12})$$

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}} + b_i I \quad (\text{Eq. II - 13})$$

Où A et B sont des constantes dépendantes de la température (i.e. $A = 0,5$ et $B = 0,33$ à 25°C); z_i est la charge de l'espèce ; I est la force ionique ; a_i est le diamètre de l'ion et b_i est

le coefficient de correction spécifique à l'ion. Sans spécification particulière, pour des espèces chargées, PHREEQC applique l'équation de Davies, applicable quand la force ionique est inférieure à 0,5 M. L'équation étendue de Debye-Hückel est applicable pour des solutions très peu concentrées ($I < 0,1$ M) et celle de WATEQ Debye- Hückel peut être appliquée quand la force ionique atteint 1 M (Merkel and Planer-Friedrich, 2008), prenant donc mieux en compte le domaine des eaux marines. Pour des espèces neutres, l'équation de WATEQ Debye-Hückel est appliquée et réduite à $\log \gamma_i = b_i I$ où $b_i = 0,1$, sauf indication spécifique.

En introduisant dans le logiciel des conditions physico-chimiques (température, pH, Eh...) et la teneur totale des éléments, à partir de la base de données sélectionnée, les calculs permettent d'établir la spéciation des éléments dans la solution. Le potentiel d'oxydo-réduction E_H est exprimé en pe (activité d'électron) par la correction suivante :

$$pe = \frac{E_H (V)}{0.059} \quad (\text{Eq. II - 14})$$

La base de donnée initiale appliquée est Minteq et en fonction des éléments et conditions spécifiques (i.e. solutions anoxiques et riches en sulfure), des équilibres supplémentaires sont nécessaires et ont été ajoutés dans la base de données à partir de la littérature. Des précisions sont précisées dans les chapitres à venir.

II-3.2.2. Equilibre avec phase solide pure (précipitation/dissolution)

PHREEQC considère l'équilibre entre la phase aqueuse et une phase pure (soit phase solide soit phase gazeuse avec pression partielle fixe dont l'activité est à 1) par des équations hétérogènes de la loi d'action de masse.

Pour des phases solides, le code se base sur des équations d'action de masse comme celui des complexes aqueux, en considérant la réaction de dissolution (la phase solide étant à gauche de l'équilibre). L'expression générique de la constante d'équilibre, ou le produit ionique d'activité (IAP) est donc :

$$K_p = \prod_m^{M_{aq}} \alpha_m^{c_{m,p}} \quad (\text{Eq. II - 15})$$

Avec K_p : la constante d'équilibre de la phase p ; α_m : l'activité des MAS m jusqu'au nombre total (M_{aq}) des espèces composant la phase ; c_m : le coefficient stœchiométrique des m MAS dans l'expression de l'équation d'action de masse de la phase p.

Pour une phase donnée, la constante de solubilité K_{SO} correspond à la valeur d'IAP au dessus de laquelle la précipitation aurait lieu thermodynamiquement (i.e. sans considération cinétique). L'indice de saturation (IS) d'une phase dans une condition donnée de la solution est ainsi le ratio de l'IAP de la solution sur la constante de solubilité :

$$IS_p = \frac{\prod_m^{M_{aq}} \alpha_m^{c_{m,p}}}{K_{SO}} \quad (\text{Eq. II - 16})$$

Les processus de précipitation ou de dissolution peuvent avoir lieu si l'indice de saturation est respectivement positif ou négatif. Dans le cas où le SI est positif, la solution est sursaturée vis-à-vis de la phase considérée et la précipitation de celle-ci pourrait avoir lieu si la cinétique est favorable. Dans le cas contraire, la solution est sous-saturée vis-à-vis de la phase considérée et celle-ci devrait se dissoudre si elle est présente sous forme solide.

Dans un premier temps, l'estimation de l'indice de saturation des phases susceptibles d'être présentes est automatiquement générée par PHREEQC à partir des éléments fournis. Dans un but de simuler des processus de précipitation/dissolution, le module EQUILIBRIUM_PHASES est ajouté au script du modèle en précisant la phase considérée, l'indice de saturation ciblé ainsi que la quantité initialement présente dans le système. Des détails concernant cette simulation spécifique seront présentés dans les chapitres concernés.

II-3.2.3. Processus de sorption

Différents modèles de sorption sont décrits dans la littérature : soit d'une manière empirique (Isotherme d'adsorption linéaire (K_d), de Freundlich, de Langmuir), soit par le biais d'un modèle de complexation de surface (SCM : Surface Complexation Model), d'un modèle de capacitance constante (CCM : Constante Capacitance Model), etc ... Dans PHREEQC, le modèle électrostatique le plus simple disponible est le SCM, décrivant, sans indication particulière, un modèle de double couche de diffusion (DDL : Double Diffuse Layer) sans calcul explicite de la composition de la couche de diffusion (Dzombak and Morel, 1990; Parkhurst and Appelo, 1999; Sørensen et al., 2011).

Le couplage des processus de sorption et de complexation est inclus dans le modèle par différentes équations hétérogènes de la loi d'action de masse, des équilibres des sites de surface et de la relation charge-potentiel correspondante à chaque surface. Pour chaque surface considérée, les paramètres introductifs sont la densité de sites (équivalent de sites), la surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) et la masse (g). En général, les sites de surfaces sont représentés par un ligand hydroxyl et l'interaction simulée par les modèles CCM ou DDL est de type d'interaction à sphère interne (Goldberg et al., 2007).

L'équation d'action de masse concernant les surfaces est écrite dans le sens de la dissociation. La constante d'équilibre est intrinsèque à l'équation d'action de masse et son expression est dépendante du produit de l'activité des espèces et d'un facteur tenant en compte la force de liaison de l'espèce chargée du potentiel (intrinsèquement lié à la charge) de la surface :

$$K_{i_s}^{int} = \left(\alpha_{i_s} \prod_m^M \alpha_m^{-c_{m,i_s}} \right) e^{\frac{F\Psi_s \Delta z_{i_s}}{RT}} \quad (\text{Eq. II - 17})$$

Dont K^{int} est la constante d'équilibre intrinsèque ; i_s est la $i^{\text{ème}}$ forme chimique de la surface s ; α_m et c_m sont l'activité et le coefficient stœchiométrique des M espèces impliquées dans la réaction ; F est la constante de Faraday ($96493,5 \text{ J V}^{-1} \text{ eq}^{-1}$); Ψ_s est le potentiel de surface de s (V) ; R est la constante des gaz parfaits ($8,3147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ; T est la température en Kelvin et Δz_{i_s} est la différence de charge de surface de la réaction.

En fonction de l'application particulière, de nouvelles équations d'action de masse ainsi que leurs constantes intrinsèques ont été implémentées dans la base de données. Ces détails vont être présentés spécifiquement pour chaque application particulière dans les chapitres correspondants.

II-4. Analyse statistique multivariée

A partir de la base de données obtenue, un traitement statistique de type d'Analyse en Composantes Principales (ACP) a été appliqué. Cette méthode de traitement statistique permet d'identifier des corrélations entre variables et les transformer en composantes principales représentées par des axes principaux. Chaque axe principal représente l'inertie dont la somme représente la variance explicative de la base de données. Cette approche permet dans un premier temps une description et visualisation globale sur l'ensemble des

données. Un algorithme sur Matlab (Version 7.12.) mis au point par le Dr. M. Raynaud (PROTEE) permet la lecture du fichier de données d'entrée (Excel), la centralisation/réduction des coordonnées, le calcul de la variance-covariance et des corrélations, et finalement le tracé des vecteurs propres (axes principaux) et valeurs propres (variance absorbée par chaque axe principal). Le fichier d'entrée est une matrice de taille (n,p) dont les n lignes représentent les échantillons et les p colonnes représentent les teneurs/concentrations des p paramètres/éléments/espèces chimiques étudiés. L'ACP fournit à la fin du traitement les nouvelles coordonnées des points individus dans l'espace des axes principaux. La dimension de l'espace est adaptée en fonction de la somme des valeurs propres, ou la variance expliquée des axes principaux majeurs. Dans le cas où deux axes principaux sont suffisants pour expliquer la variabilité du nuage de points, ces derniers sont présentés dans un cercle de corrélation (la dimension de l'espace est alors de 2) mais s'il nécessite un troisième axe principal, il est préférable de tracer une sphère de corrélation à l'aide du logiciel Sigmaplot (Version 11.0).

Dans un premier temps, les axes des variables chimiques (p) sont positionnés dans l'espace à 2 ou 3 dimensions. Plus les points sont proches entre eux et du cercle/sphère de corrélation, plus la corrélation entre ces points est significative. Le regroupement d'un certain nombre d'éléments sur le cercle de corrélation traduirait une similarité du comportement de ceux-ci. Dans le cas où des éléments ou groupes d'éléments se retrouvent de part et d'autre du cercle/sphère de corrélation, symétriquement au centre de l'espace, ces éléments ou groupes d'éléments sont anti-corrélés. Un tableau des corrélations binaires entre chaque couple d'éléments peut également être fourni. Cette première approche permet de visualiser des relations entre éléments. Leurs positions par rapport au centre de l'espace peuvent représenter p axes supplémentaires. Le positionnement des n échantillons est calculé par rapport à p axes de variables chimiques. Un regroupement dans l'espace d'un groupe d'échantillons sous-entend une similarité de ces derniers. Plus un groupe d'échantillons est proche d'un axe de variable chimique, plus le poids de celui-ci contribue à expliquer la variabilité de ce groupe d'échantillons.

En plus des échantillons collectés au cours de ce travail de thèse, une partie d'échantillons prélevés au cours de la thèse d'Erwan Tessier (2012) ont été réanalysés, notamment: (1) 55 points de surface et les carottes 12 et 15 HR (*Fig. II-1*) des échantillons minéralisés (eau régale), réanalysés par HR ICP/MS; (2) les eaux interstitielles des carottes

12, 15 et 23HR pour mesurer les concentrations en SRP, sulfates et silicates... Ceci a permis d'améliorer la détermination des faibles teneurs (par rapport aux analyses préalablement réalisées par exemple par FRX ou GF-AAS), augmenter le nombre d'éléments analysés (par exemple Ag, Bi, Cd ...), et avoir une cohérence entre la liste d'éléments dosés dans les différents types d'échantillons étudiés (eau, eau interstitielle, extractions séquentielles et quasi-totales). Dans la suite du document, lorsque des résultats sont issus d'analyses préalablement réalisées (ex. teneur en Hg dans les sédiments, analysées par CV-AAS), la référence au travail initial est systématiquement mentionnée. Il convient toutefois de noter que l'intégralité des expériences et/ou résultats obtenus au cours de cette thèse ne sera pas décrite dans les chapitres III à VI, principalement par une volonté de simplification, mais aussi en considérant la complexité qu'il y a à simultanément décrire et interpréter, voire modéliser, le comportement ou la dynamique d'éléments aussi variés que des traceurs diagénétiques (Fe^{II} , SRP, NH_4^+ , ΣHS^-), la matière organique dissoute/particulaire sédimentaire, les métaux cationiques (Cu, Pb), les oxyanions (As) ou encore les oxycations (U).

CHAPITRE III : ÉTUDE DES PROCESSUS DE MINÉRALISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUES SÉDIMENTAIRE

La minéralisation de la matière organique sédimentaire (MOS) est la force motrice de la diagenèse (Rullkötter, 2002). Elle est donc responsable des réactions biogéochimiques ayant lieu dans le compartiment sédimentaire. La dégradation diagénétique de la MOS induit une production importante d'éléments de type nutritif (N, P, Si) dans l'eau interstitielle ainsi qu'une fraction de matière organique dissoute (MOD). Ce chapitre III a pour objectif d'étudier la transformation de la MOS dans des sédiments de surface et profonds (jusqu'à 50 cm), i.e. suboxiques et anoxiques, prélevés à la station 12 (nord de la petite Rade de Toulon) au cours d'un suivi saisonnier. Pour cela, différents outils analytiques ont été mis en œuvre pour étudier la variabilité temporelle des profils verticaux des différents traceurs produits ou consommés (ex. NH_4^+ , PO_4^{3-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$, SO_4^{2-} , ΣHS^- , CID, ...) au cours de la diagenèse précoce. Parallèlement, la matière organique sédimentaire dissoute et particulaire a été étudiée aussi bien quantitativement (COD, COP, extraction alcaline) que qualitativement (composition élémentaire, propriétés spectroscopiques, distribution en taille, ...). Les résultats obtenus ont ensuite été confrontés à un modèle conceptuel de dégradation de la MOS (PWSR). Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication parue en 2014 dans le journal *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (volume 151, pages 100-111):

Sedimentary dynamics of coastal organic matter: an assessment of the PoreWater Size/Reactivity model by spectroscopic techniques

Duc Huy Dang¹, Véronique Lenoble¹, Gaël Durrieu¹, Jean-Ulrich Mullot², Stéphane Mounier¹, Cédric Garnier¹

¹ Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France

² LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France



ESTUARINE, COASTAL AND SHELF SCIENCE

In association with the [Estuarine Coastal Sciences Association \(ECSA\)](#)

III-1. Introduction

Mineralization of sedimentary organic matter (SOM) is the driving force of diagenesis (Rullkötter, 2002), and this process affects the following elements/compounds: (i) components of organic matter structure released in porewater through SOM decomposition (C, N, Si, P, etc.), (ii) electron-donor elements used by bacterial activity to oxidize the SOM (O, N, Mn, Fe, S), and (iii) elements sensitive to the transformation (dissolution/precipitation) of sedimentary phases (e.g., arsenic release by dissolution of Fe/Mn oxides (Couture et al., 2010; Lafferty et al., 2011; Dang et al., 2014)). The carbon cycle in sediments could subsequently control the mobility of several other elements and may impact the coastal ecosystem (Gao et al., 2009). In fact, coastal/marine sediments accumulate OM from different sources: autochthonous (primary production in the seawater column) and allochthonous (OM from eroded sediment and terrigenous origin) (Rullkötter, 2002). The sedimentary OM cycle involves the two inverse processes of mineralization and preservation; the former implies SOM microbiological degradation, and the latter renders SOM refractory toward mineralization through geo-polymerization and a selective preservation process (Burdige, 2007). The diagenesis process mineralizes the particulate organic carbon (POC) to dissolved inorganic carbon (DIC), and the remaining dissolved organic carbon (DOC) preserved from mineralization is usually qualified as biologically refractory OM (Burdige, 2002).

The PoreWater Size/Reactivity (PWSR) model was proposed to assess SOM diagenetic transformation (Burdige and Gardner, 1998). According to this model, POC hydrolysis releases high-molecular-weight DOC (HMW-DOC), which is degraded into low-molecular-weight DOC (LMW-DOC). The LMW-DOC fermentation produces short-chain organic acids/alcohols, and finally, DIC and inorganic nutrients (Burdige and Gardner, 1998; Komada et al., 2013). Using ultra-filtration, Burdige and Gardner (1998) demonstrated that most DOC has a molecular weight (MW) of less than 3 kDa, representing the LMW-DOC dominant form. Recent studies based on sediment incubation (Robador et al., 2010; Komada et al., 2012) have suggested the hydrolysis of refractory POC to refractory DOC, which could create a second SOM pool. Sulfate-reducing organisms could also directly oxidize LMW-DOC to DIC (Komada et al., 2013).

Among the analytical techniques used to describe OM quality, spectroscopic methods (UV-Vis absorbance, 3D fluorescence) are suitable for natural conditions without the need for pre-concentration steps and are useful even in salt media. For UV-Vis spectrophotometry, it

was demonstrated that the E_2/E_3 ratio (absorbance at 250 nm over 355 nm) was inversely correlated to the molecular weight of chromophorically dissolved OM (CDOM, Peuravuori and Pihlaja, 1997; Wang et al., 2009). The spectral slopes (in the short wavelength region of 275-295 nm ($S_{275-295}$) or long-wavelength region of 350-400nm ($S_{350-400}$)) and the ratio of the short/long-wavelength regions ratio (S_R) can be used as an inverse proxy of the OM molecular weight (Helms et al., 2008). The $SUVA_{254}$ is commonly used as a DOM aromaticity indicator (Peuravuori and Pihlaja, 1997; Weishaar et al., 2003). The measurement of OM fluorescence capacity (FDOM, Fluorescence Dissolved Organic Matter) can also assess the SOM quality, and the FDOM can be separated into different fluorescent components (humic-like and protein-like; Coble, 1996; Stedmon et al., 2003; Burdige et al., 2004). For example, in the Chesapeake Bay sediments, the contribution of a humic-like fluorophore appeared to increase with depth, i.e., a SOM fraction attributed to the refractory LMW-DOM, whereas the protein-like fraction was mostly produced near the sediment water interface (SWI) (Burdige et al., 2004).

The porewater chemistry, and primarily the SOM transformation process, was investigated under different conditions (tidal and coastal sediments, continental slope) through spatial and seasonal variations (Crill and Martens, 1987; Alperin et al., 1994, 1999; Thamdrup et al., 1994; Beck et al., 2008). The factors leading to the seasonal pattern were demonstrated as variations in temperature, OM deposition, and biological activities (Arnosti et al., 1998; Magni and Montani, 2006; Gao et al., 2009; Robador et al., 2010). However, the relationships among the diagenesis-involved elements (C, N, P, Si, Mn, Fe, etc.), their sedimentary dynamics and DOM quality through a temporal pattern remain widely unknown.

In this context, the goal of the present study was to further investigate the SOM transformation processes in the coastal sediments of Toulon Bay (France, NW Mediterranean Sea) using seasonal monitoring of (i) the seawater column parameters, (ii) the diagenesis tracer dynamics in porewater, and (iii) quantity/quality and size fractionation monitoring of the “refractory” DOM. The obtained dataset was expected to validate the usefulness of coupling elemental analysis, size separation, and spectroscopic techniques in the study of sedimentary organic matter diagenesis, which is widely represented by PWSR models. The variation of such a process through time (temporal) and depth (down to -50 cm) is aimed at assessing the PWSR model with respect to the seasonal aspect and extending the PWSR model to anoxic/sulfidic sediments.

III-2. *Results and discussion*

III-2.1. *Water column parameters*

The characteristics of the studied stations and the temporal variations at station 12 for daily precipitation, seawater physical-chemical parameters, and DOM quantity/optical quality are presented in [Table A.1](#) and [Fig. A.1](#). Because the vertical variations did not show any significant trend, the given parameter values correspond to the mean water column measurements, and the error bars represent the variation of the entire water column.

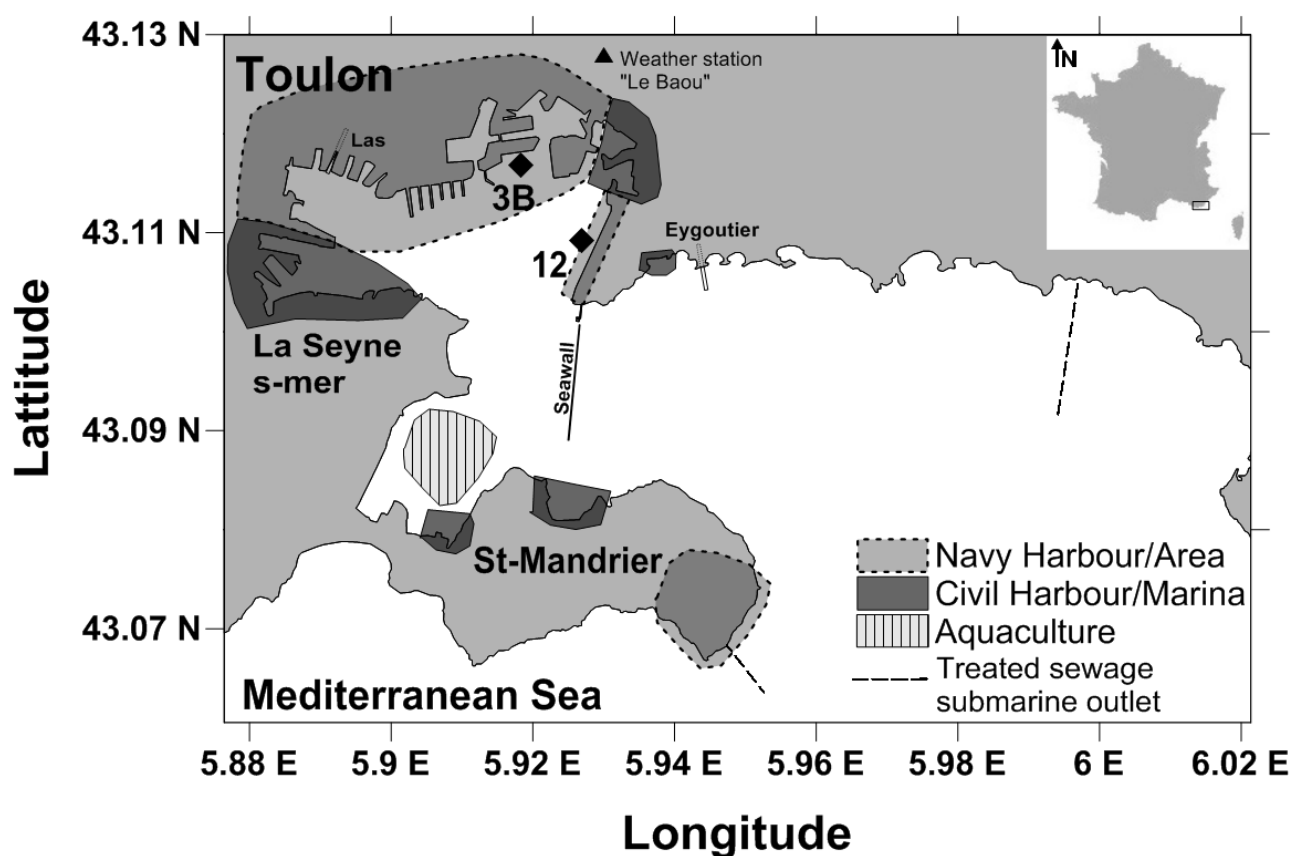


Figure III-1 : Map of the study site and location of the sampled cores.

The water column temperature ranged between 11°C and 23°C according to the season. Throughout the year, the water column was well oxygenated, and O₂ over-saturation was observed in summer (May to September 2012 and July 2013; see [Fig. A.1](#)). Precipitation reflected a typical Mediterranean system with a rainy season from October to May followed by a dry summer. The chlorophyll-a variation was in the range of 0.8-2.5 µg L⁻¹, as previously observed by Boge et al. (2006), and higher values were observed in May 2012 and January 2013. The DOC concentration in seawater was stable near 0.9-1.1 mg_C L⁻¹, and the SUVA₂₅₄ showed higher values in March-July 2013 than in the May 2012-January 2013 period. The

DOM fluorescence was higher in the November 2012-January 2013 period (at the beginning of the rainy season) compared with the remainder of the year. The temporal variation of these parameters could induce seasonal variation of diagenesis activity in terms of OM source input and reactivity intensity, as discussed in this paper.

III-2.2. *Sedimentary organic matter*

At station 12, {OC} was stable throughout the core and was close to 4-5%, except for a peak of 6% at -10 cm (Fig. 2). The {P} content in sediment was near 450 ppm in the deep sediments (below 15 cm) and showed a recent enrichment in the surface sediment (up to 850 ppm, Fig. III-2), most likely due to urban and/or aquaculture inputs (Anschutz et al., 2007). These observations were supported by {P} content cartography in the 0-5 cm and 5-10 cm layers of the entire bay (Fig. A.2), showing a general enrichment of the surface layer (~11%). Maximal values of {P} and {OP} were observed (i) in the North of the little bay close to Toulon and La Seyne-sur-mer cities, (ii) in the aquaculture area, and (iii) in front of the treated-wastewater outlets (Fig. III-1).

For the sediment cores, {OC^{NaOH}} and {OP^{NaOH}} represented ~17±5% and 11±2% of {OC} and {OP} content, respectively. The average values of the C/N, C/P, and C/Si ratios obtained in the various studied matrices (porewater, alkaline extract, solid) are presented in Table III-1 with comparison to published values. The {OC}/{OP} ratios were similar to that of coastal sediments (~165; Ruttenberg and Goñi, 1997; Hammond et al., 1999; De Vittor et al., 2012). The alkaline extraction showed higher {OC^{NaOH}}/{N_T^{NaOH}} and {OC^{NaOH}}/{OP^{NaOH}} ratios (36±9 and 300-2600, respectively), similar to the values found in vegetable foliage (43±3 and 1334±137, McGroddy et al., 2004). The {OC^{NaOH}}/{OSi^{NaOH}} ratio was close to 21±7 for the entire station-12 core. All of these ratios in the bulk and extracted SOM were much higher than the Redfield ratios (Redfield et al., 1963), suggesting either different sources of organic matter (mixture of planktonic and terrestrial OM; Rullkötter, 2002; Zhang et al., 2014) or other processes that altered the SOM.

Tableau III-1: Elementary ratios obtained in porewater and sediment alkaline extracts, compared to published values in various environments.

	C/N	C/P	C/Si	Remark	References
POM (SWI to -10 cm)	36 ± 9^a	300-2600 ^b ;	20 ± 8^d		This study
POM (-10 to -50 cm)		165±35 ^c			This study
DOM (SWI to -10 cm)	10^e	45 ^f	10 ^g		This study
DOM (-10 to -20 cm)					This study
DOM (-20 to -50 cm)		350 ^f	200 ^g		This study
Tree litter	66 ± 6	3144 ± 342		Redfield-type ratios in forests worldwide	McGroddy et al. (2004)
Tree foliage	43 ± 3	1334 ± 137			
Soil	14 ± 0.5	186 ± 13		Redfield-type ratios in forest and grassland soil worldwide	Cleveland and Liptzin (2007)
Freshwaters	11 ± 2^g			OC/TN ratio of 17 rivers from central US	Onstad et al. (2000)
Redfield ratio	7	106	7		Brzenzinski (1985) Redfield et al. (1963)
Marine sediment porewater	5 ± 2			DIC/NH ₄ ⁺ ratio in coastal sediment porewater of Northern Adriatic Sea	Hammond et al. (1999)
	9.98 ± 1.7	210 ± 41		DIC/NH ₄ ⁺ and DIC/SRP ratio in estuarine intertidal sediments	Weston et al. (2006)
	8-14			porewater DOC/DON ratio in Chesapeake Bay and Shelf/slope	Burdige (2001)
Marine sediment	10-16	40-80		solid C/N ratio in coastal sediment of Northern Adriatic Sea	Hammond et al. (1999)
	6-22			solid C/N ratio in Chesapeake Bay and Shelf/slope break	Burdige (2001)
	12 ± 2 ; 7 ± 1 ; 6 ± 1	142 ± 34 ; 122 ± 43 ; 59 ± 13		solid OC/TN, OC/OP in Arctic, Temperate and tropical sediments, respectively	Ruttenberg and Goni (1997)
	6-10	175-250		solid OC/TN, OC/OP in lagoon sediments, Northern Adriatic Sea	De Vittor et al. (2012)

The optical characteristics (fluorescence and absorbance) measured on NaOH-extracted SOM are summarized in *Table III-2*. The S_R and E_2/E_3 ratios of $\{OM^{NaOH}\}$ were higher than that of natural river OM (IHSS reference) when lower $SUVA_{254}$ values were noted. These differences indicated that $\{OM^{NaOH}\}$ had a smaller mean molecular weight (Wang et al., 2009) and was less aromatic (Weishaar et al., 2003) than the river sample. Indeed, Helms et al. (2008) showed that the river DOM degradation (photo-bleaching, microbial alteration) in the Delaware estuary water via S_R increased from ~ 0.72 in river water to ~ 1.1 in coastal water. The S_R values found in Toulon surface sediments were 1.16 ± 0.01 , similar to that of estuarine and coastal OM (Table 2), suggesting that SOM could be partially issued from terrestrial OM. Within the depth variation, the S_R ratio that occurred in 0-10 cm (1.16 ± 0.01) was lower than in the remainder of the core (1.29 ± 0.03 , Fig. A. 4) and could be a sign of HWM-DOM transformation to LWM-DOM. The fluorophore M (C_1 in this study) is usually considered to be the result of the mineralization process of relatively fresh POM and the fluorophore C (C_2 in this study) of the less reactive POM (Burdige et al., 2004). The fluorescence measurements showed a correlation of the C_2/C_1 ratio with the S_R index ($r^2 = 0.94$), with higher values found in deep sediments (*Fig. A.4*). Therefore, absorbance and fluorescence measurements display the different natures of $\{OM^{NaOH}\}$ between surface and deep sediments, with SOM smaller and more altered with depth.

Tableau III-2: Spectroscopic characteristics (absorbance and fluorescence) of porewater and sediment alkaline extracts, compared to published values.

	r_s	E_2/E_3	$SUVA_{254}$	C_2/C_1	Remark
POM (SWI to -10 cm)	1.16 ± 0.01	3.52 ± 0.17	2.59 ± 1.11	0.96	This study
POM (-10 to -50 cm)	1.29 ± 0.03			1.16	This study
DOM (SWI to -10 cm)	0.79 ± 0.27	3.15 ± 1.42			This study
DOM (-10 to -20 cm)	2.13 ± 0.59	7.36 ± 0.83	3.69 ± 1.08	0.96	This study
DOM (-20 to -50 cm)	2.46 ± 0.43	6.95 ± 0.73	3.85 ± 0.66		This study
Freshwaters		2.39	3.6		IHSS Suwannee River Fulvic Acid Weishaar et al. (2003); Boyle et al. (2009)
	0.72				Suwannee River Natural Organic Matter
Estuarine mixing waters	0.71				River water Helms et al. (2008)
	1.1				Delaware estuarine, coastal water
Marine sediment porewater				0.9-1	Chesapeake Bay and Shelf/slope break Burdige et al. (2004)

III-2.3. Seasonal monitoring of diagenesis reactions recorded in sediment porewater

III-2.3.1. Diagenesis tracers

The intra-station heterogeneity was negligible compared with spatial- and temporal-variations, as demonstrated by the triplicate dissolved profiles of May 2012 at station 12 (*Fig. A. 5*) (Dang et al., 2014). The temporal and vertical variations of the porewater concentration of diagenesis tracers (Fe, DOC, DIC, NH_4^+ , SRP, and $\text{Si}(\text{OH})_4$) and their solid content depth profiles measured at station 12 are presented in *Fig. III-2*. The results for sulfate and sulfide were presented elsewhere (Dang et al., 2014). The individual profiles are presented in *Fig. A.5* with comparison to the values of station 3B.

Concentrations of these diagenetic tracers strongly increased in porewater compared with seawater, showing important diagenesis reactivity in sediments. A similar mobilization of diagenesis tracers was found in Chesapeake Bay (Burdige and Gardner, 1998), Santa Monica Basin (Komada et al., 2013), and Thau lagoon (Anschutz et al., 2007).

At station 12, the temporal variations of these element concentrations were especially marked in September 2012, January 2013, and May 2013 at the surface sediments. The DOC, DIC, $[\text{NH}_4^+]$ and SRP profiles showed an intense release in the deep sediment layer (-30 cm to -50 cm), particularly in November 2012 and in March-July 2013 (*Fig. III-2*). The highest silicate release was observed in January-July 2013.

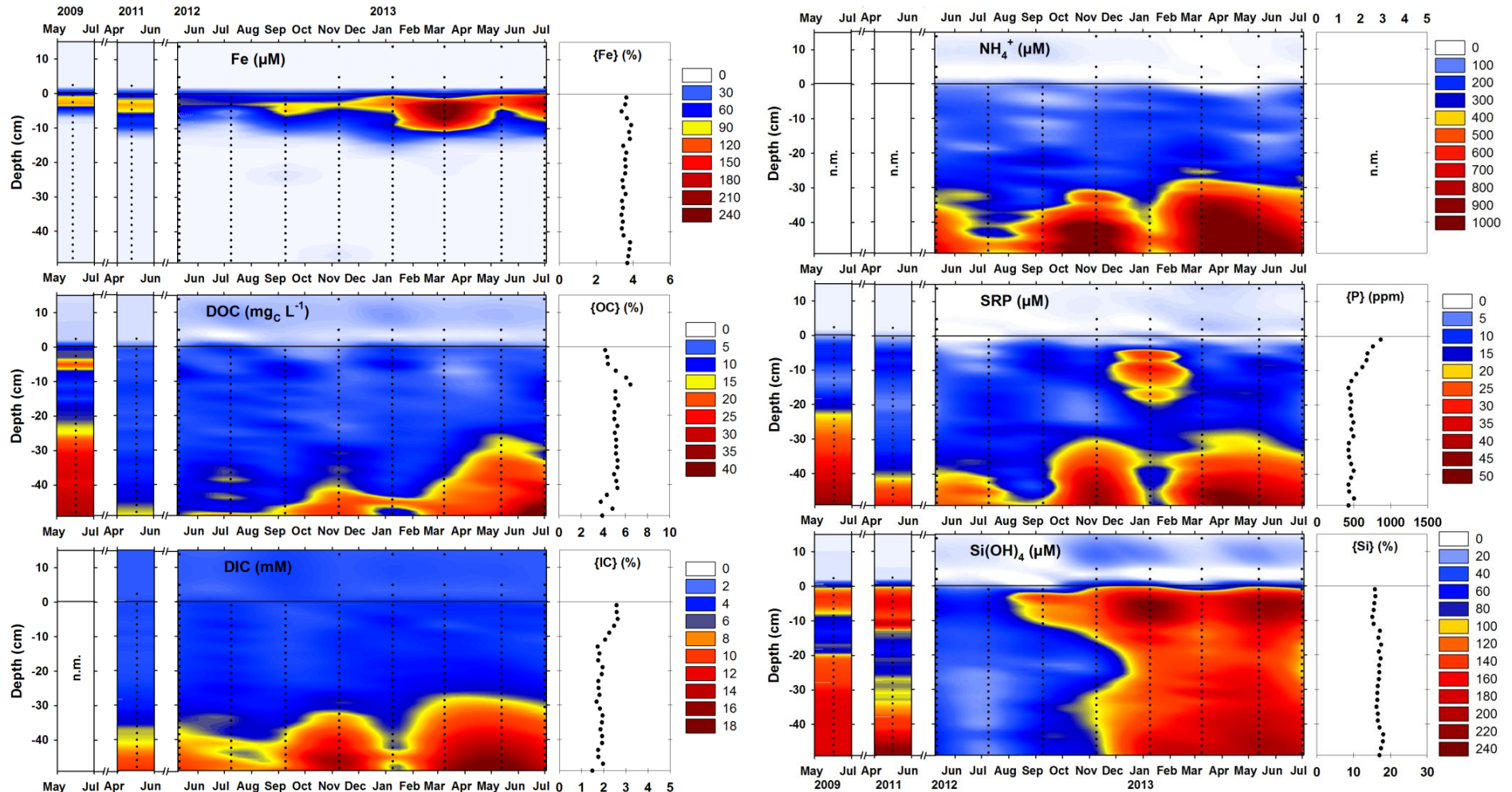


Figure III-2: Temporal variation of diagenetic products (Fe , DOC , DIC , NH_4^+ , SRP , Si(OH)_4) concentration in porewater (contour chart) and their vertical content profile in station 12 sediments (plot chart). The horizontal line represents the sediment-water interface. Each point in the contour charts represents one overlying water/porewater sample.

The relationships among dissolved C, N, P and Si are shown in *Fig. III-3*, and the calculated ratios are summarized in *Table III-1*. Within the temporal variations, a correlation between C_T and NH_4^+ was observed for all samples with a $[C_T]/[NH_4^+]$ ratio close to 10 ($r^2 = 0.9$, $n = 275$, *Fig. III-3*), a value usually found in marine, coastal, and shelf SOM (Ruttenberg and Goñi, 1997; Burdige, 2001; Rullkötter, 2002; Weston et al., 2006). This ratio was also close to that of elected river OM (Onstad et al., 2000) and was intermediate between the values encountered in phytoplankton (Redfield ratio) and in terrestrial soil/trees (McGroddy et al., 2004; Cleveland and Liptzin, 2007). At station 12, lower elementary ratios ($[C_T]/[P]$, $[C_T]/[Si]$; *Fig. III-3*) were observed in the surface sediments (0 cm to -20 cm) compared with those of deep sediments (-20 cm to -50 cm). In contrast, station 3B presented quasi-constant values corresponding to that observed in surface sediments of station 12 (*Fig. III-3*). Indeed, the $[C_T]/[P]$ ratio in the station 12 surface sediments and station 3B sediments was close to 45, much lower than in the station 12 deep sediments (~ 350 , *Table III-1*). The P release from the solid phase to porewater could be due to SOM mineralization but also to bearing phase dissolution (manganese/iron oxides, Anschutz et al., 2007; Dang et al., 2014). These two mechanisms release P from organic (SRP_o) and inorganic (SRP_i) origins, respectively. The process that releases SRP is partially counterbalanced by adsorption (e.g., onto clays, Manning and Goldberg, 1996) or precipitation (apatite formation, Anschutz et al., 2007). The combination of such release/immobilization processes results in the $[C_T]/[P]$ ratio variation frequently observed in sediments (Ruttenberg and Berner, 1993). Because NH_4^+ is usually considered to be a conservative tracer of OM mineralization (Ruttenberg and Berner, 1993; Anschutz et al., 2007), it could be possible to reconstruct the SRP_o depth profile from that of $[NH_4^+]$ using a defined $[NH_4^+]/[SRP]$ ratio. Thus, this simulated SRP_o profile could be subtracted from that of measured SRP to isolate the SRP fraction originating from bearing phase dissolution (SRP_i). For the eight sampling campaigns at station 12, the $[NH_4^+]/[SRP]$ ratio was adjusted to simulate SRP depth profiles below -20 cm (below the iron reactive layer) from that of measured $[NH_4^+]$. The best fit corresponded to an average $[NH_4^+]/[SRP]$ ratio of 27 ± 5 . This value is consistent with the value measured in the alkaline extraction ($\{N^{NaOH}\}/\{P^{NaOH}\} = 23 \pm 4$, $n = 21$). The obtained temporal and vertical variations of SRP_i and SRP_o are depicted in *Fig. III-4*. The maximal SRP_i release in the surface corresponded to the period of intensive Fe reduction (*Fig. III-2* and *Fig. III-4*) and also to As surface mobilization (Dang et al., 2014). In contrast, SRP_o was well correlated with C_T (*Fig. III-4*). Such peculiar a priori variations validated the hypothesis of this approach.

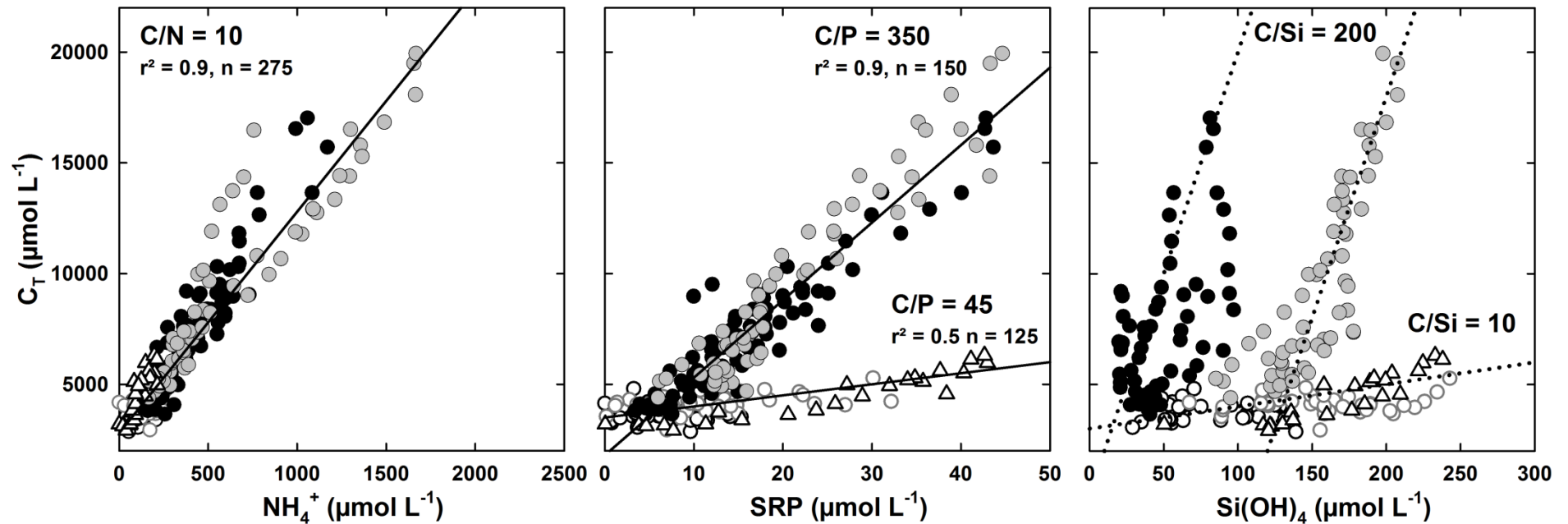


Figure III-3: Relationship between the diagenetic products (C/N, C/P and C/Si) in porewater sample. The circled dot and close circles represent surface (0-20 cm) and deep (20-50 cm) sediments of station 12, respectively. The gray and black colors indicate May-November 2012 and January-July 2013 periods, respectively. The open triangles designate the sediment core sampled at station 3 (February 2013). Given molar ratios correspond to the slope of the regression lines. Solid lines represent significant correlation while dotted line only shows a tendency.

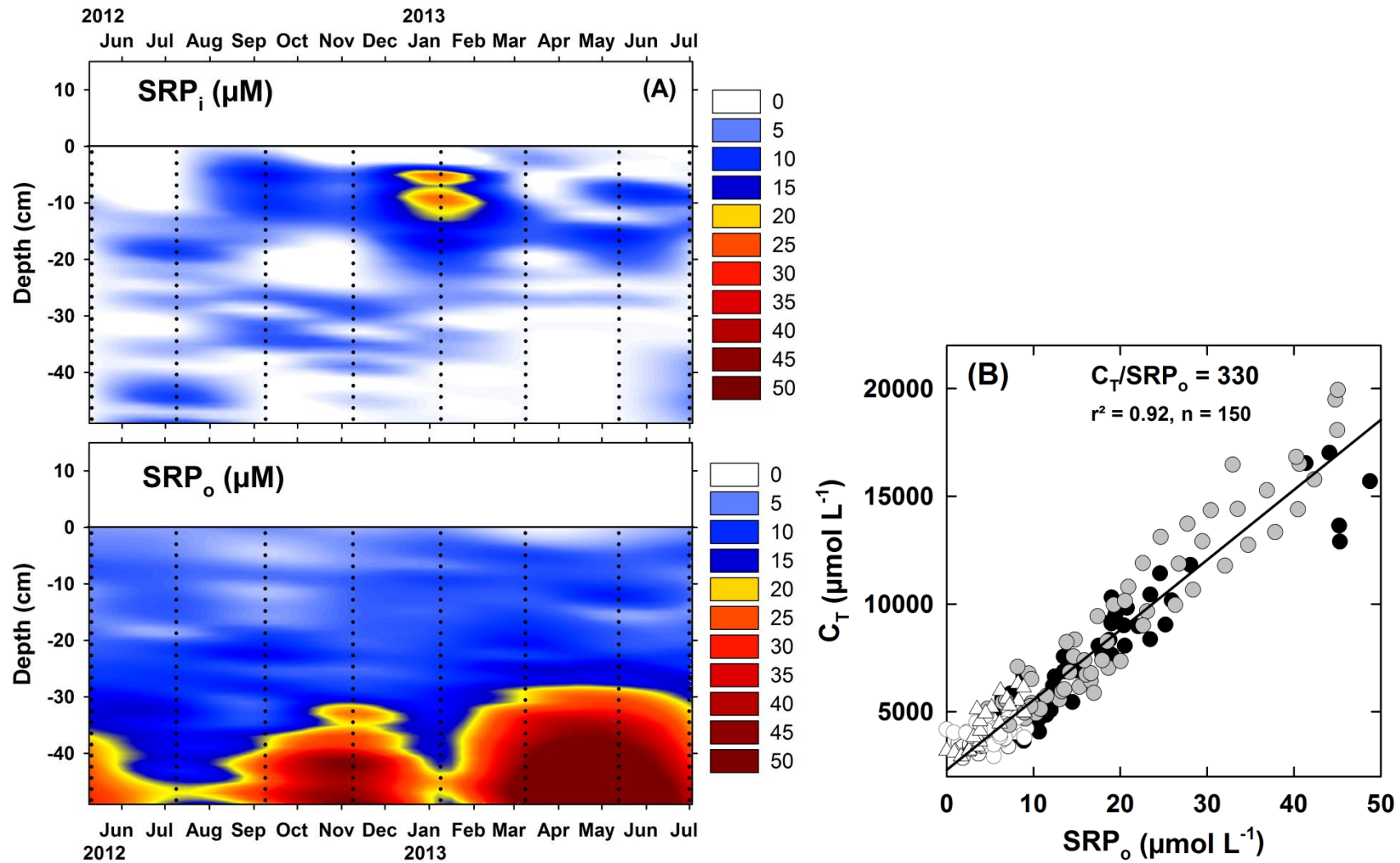


Figure III-4: Temporal variations of the simulated inorganic- and organic- SRP (SRP_i and SRP_o , see text for explanations) concentration in porewater at station 12 (contour plots) and corresponding C_T/SRP_o relationship.

The $[C_T]/[Si]$ ratio at the surface sediments of station 12 (*Fig. III-3*) was similar that of $[C_T]/[N]$, signifying a remobilized N/Si ratio close to 1, the ratio found in marine diatoms (Brzezinski, 1985; Sigmon and Cahoon, 1997; Turner et al., 1998; Bethoux et al., 2005). Moreover, higher silicate release was noted in January 2013 and May-July 2013. High algal biomass and bacterial/zooplankton density was also observed in Toulon Bay in the February and April-June periods, respectively (Boge et al., 2006). In the Baltic Sea and in Arrhus Bay, Thamdrup et al. (1994) and Bianchi et al. (2002) also observed a diatom bloom in the early spring and summer period. These observations might indicate that the main Si source was diatom frustules decomposition and that Si release could be used as an indicator of diatom bloom in the water column.

As previously explained, the station 3B sediment core was highly mixed, and the diagenesis sequence seemed to be pushed downward compared with the station 12 sediments. Indeed, a second dissolved Fe peak was observed from -20 cm to -30 cm (*Fig. A.5*) due to the presence of “available” iron oxides (assessed by 1-M HCl extraction), which also induced a significant As remobilization (Dang et al., 2014). The dissolved sulfide appearance was also delayed to a much deeper location (-30 cm, compared with -20 cm in station 12 (Dang et al., 2014)). The diagenesis sequence in the entire sediment core of station 3B appeared to correspond to the one encountered in the surface sediments of station 12.

In comparing the different C/P and C/Si ratios in porewater and sediment extracted solutions at different depths (*Table III-1*), higher ratios were observed in all alkaline extracts and in the deepest porewater. Such an OM fraction was the most N/P/Si-depleted and could correspond to buried and altered OM pools in sediments. In summary, two pools of SOM can be distinguished: (i) the surface SOM, which is “fresher” and more P/Si-enriched, and (ii) the refractory buried SOM in deeper sediments.

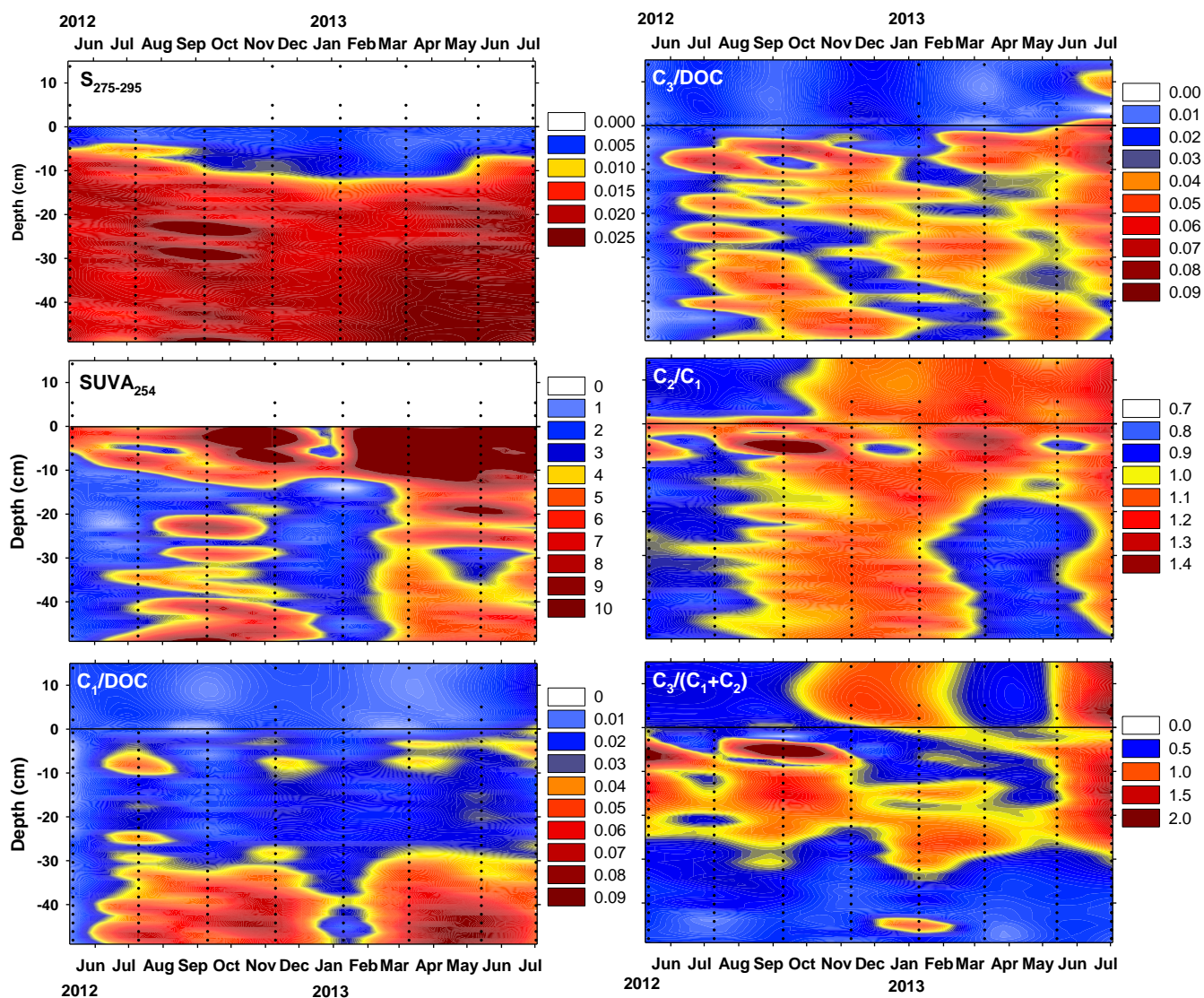


Figure III-5: Temporal variation of DOM spectroscopic characteristics in overlying seawater/porewater at station 12: absorbance ($S_{275-295}$ and $SUVA_{254}$) and fluorescence (DOC-normalized C_1 and C_3 , as well as the aging (C_2/C_1) index and protein/humic ($C_3/(C_1+C_2)$) ratio).

III-2.3.2. OM absorbance and fluorescence characterization

The $SUVA_{254}$ showed a strong increase in surface sediment, with higher intensity in November 2012 and March-July 2013 (*Fig. III-5* and *Fig. A.5*) as previously observed for [Fe] (*Fig. III-2*). It was demonstrated that a concentration above $0.1 \text{ mg}_{\text{Fe}} \text{ L}^{-1}$ can interfere with DOM UV-Vis spectra due to the Fe^{III} peak near 320 nm (Maloney et al., 2005; Doane and Horwath, 2010). Consequently, it is not possible to discuss the DOM aromaticity using $SUVA_{254}$ values in the surface sediments. In contrast, in deep sediments, due to precipitation/adsorption processes, the iron concentration rapidly fell below the interference level. In fact, in deeper sediments, the $SUVA_{254}$ values were stable near $2\text{-}5 \text{ L mg}_{\text{C}}^{-1} \text{ m}^{-1}$ with higher values noted in July-September 2012 and March-July 2013 periods, indicating the presence of more aromatic DOM at this period of important diagenesis activity (*Fig. III-5*).

By considering either an absorbance ratio at two wavelengths at both sides of the Fe peak or the ratio of two spectral slopes in a wide wavelength range (275-295 nm and 350-400 nm), E_2/E_3 , $S_{275-295}$, and S_{R} were expected to be less influenced by [Fe] than $SUVA_{254}$. Starting from stable values at SWI, the E_2/E_3 , $S_{275-295}$, and S_{R} (~ 3 , 0.008, and ~ 0.8 , respectively; see *Table III-2*) increased with depth down to -20 cm and subsequently remained stable or decreased depending on the season (*Fig. III-5* and *Fig. A.5*). Stable profiles were observed in summer 2012 and in spring 2013, whereas various increase/decrease sequences were mostly observed in early autumn-winter 2012-2013 and summer 2013. These periods corresponded to high DOC and nutrient release. At the sediment core bottom, E_2/E_3 , $S_{275-295}$, and S_{R} tended towards the same values of close to ~ 7 , 0.022 and ~ 2 , respectively (*Fig. A.5* and *Table III-2*). According to the literature, the S_{R} increase observed in the surface sediments indicated HMW-DOM transformation to LMW-DOM in this layer. Next, below -20 cm, the observed S_{R} variation could either indicate no further DOM transformation or an inverse LMW-DOM transformation to a DOM with higher molecular weight.

In all porewaters, the identification of three fluorophores was similar to that observed by Burdige et al. (2004). Within the temporal variations, the DOC-normalized fluorescence intensity of the humic-like components (C_1/DOC) co-varied with the diagenesis tracer profiles (DIC, ammonium, and SRP), representing high values in the July and November 2012 and March-May 2013 periods (*Fig. III-5*). Higher C_2/C_1 ratios, an indicator of aged OM, were observed in September 2012-January 2013 and July 2013 and are associated with the most aromatic DOM ($SUVA_{254}$, *Fig. III-5*). It appeared that a temporal succession of high C_1/DOC

and C_2/C_1 -SUVA₂₅₄ periods occurred, evidencing the variation of DOM quality with the seasons. The protein-like component profiles showed higher values in the surface layer (SWI to -25 cm), even if small peaks were noticeable deeper into summer (2012, 2013) and January 2013 (Fig. III-5). Station 3B (February 2013) presented high protein-like contribution throughout the core, with values similar to that of the station 12 surface layer (between January-March 2013). This result confirmed the apparent vertical extension of diagenesis activities in the highly-mixed sediments of this station.

III-2.3.3. OM size fractionation

Ultra-filtration experiments showed that the main portion of porewater DOC (~80%, Fig. III-6A) has a molecular weight of less 3 kDa, as observed by Burdige and Gardner (1998). This fraction is usually assumed as the LMW-DOM. As observed by Helms et al. (2008), the short wavelength slope ($S_{275-295}$), which can be measured with high precision (even for highly photo-bleached OM in seawater), appeared to be a more suitable indicator than S_R for LMW-DOM. For ultra-filtered porewater, $S_{275-295}$ was used and depicted in Fig. III-6B in

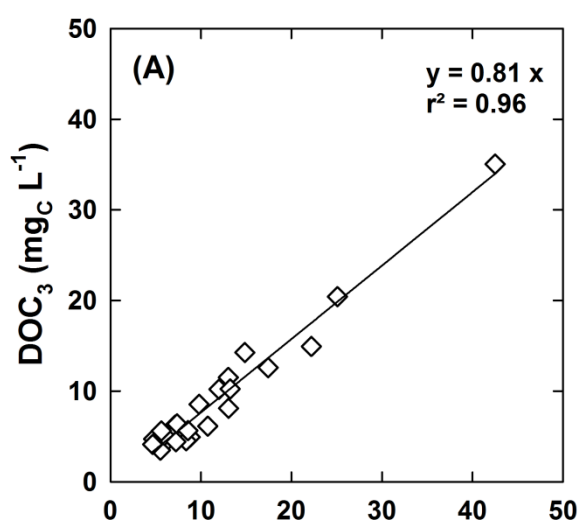


Figure III-6A: Concentrations of low molecular weight DOC (< 3 kDa, DOC₃) vs. total DOC from ultrafiltered and bulk porewater, respectively

comparison with values from bulk porewater. For surface ultra-filtered porewater, higher values of $S_{275-295}$ were measured than in bulk porewater, but this gap decreased with depth and tended toward a common value. This result clearly supported the transformation of HMW-DOM from the SWI to LMW-DOM in deep sediments, as observed for NaOH extracts with the S_R index (Section III-2.2). The temporal variation of this transformation was also affected by the diagenesis activity. Indeed, the convergence depth was much deeper (approximately -35 cm) in July 2012 and 2013 than in March 2013 (approximately -10 cm) (Fig. III-6B). The higher values of $S_{275-295}$ systematically observed in summer could indicate the predominance in ultra-filtered porewaters of small DOM as a result of a more complete SOM degradation by bacterial activities or a higher production of small metabolites. Further studies should be performed to identify such mechanisms relative to biological activity.

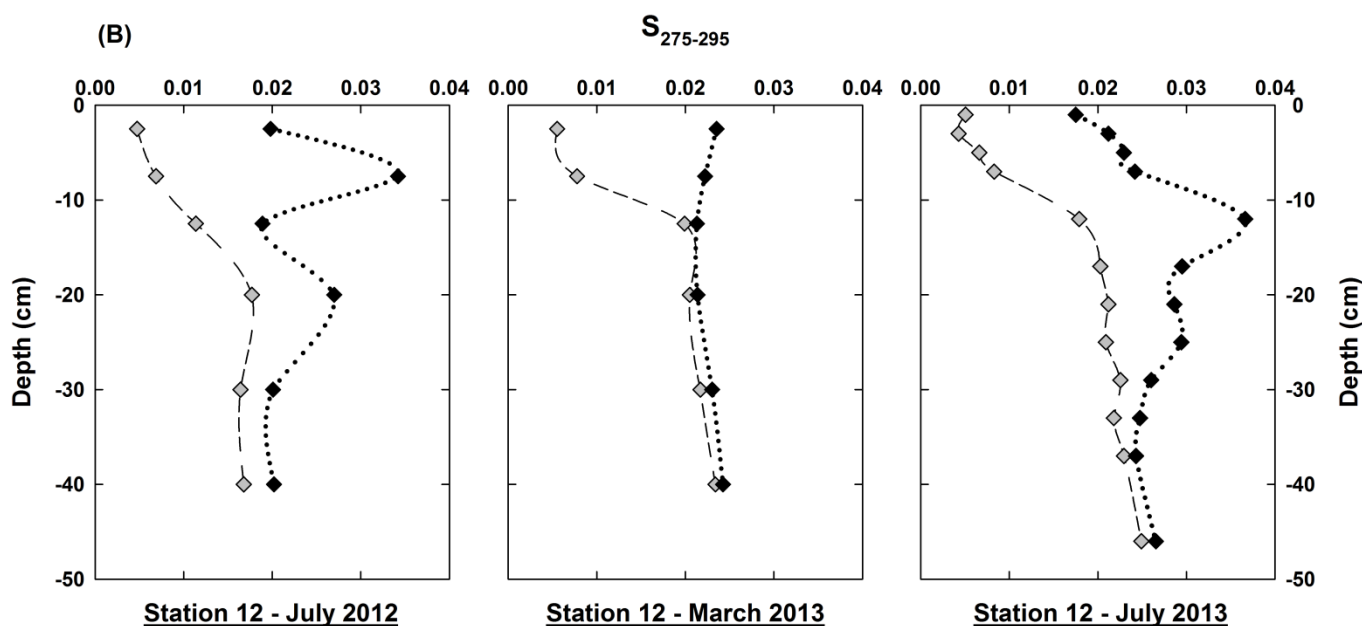


Figure III-6B: Depth profile of absorbance spectral slope in short-wavelength region ($S_{275-295}$) of bulk and ultrafiltered porewater (gray and black diamonds, respectively) at station 12 in July 2012, March 2013 and July 2013.

The C_2 and C_1 fluorophore contribution in NaOH extracts and bulk and ultra-filtered porewaters are presented in *Fig. III-7A*. A similar slope was observed for bulk and ultra-filtered porewater (slope C_2/C_1 of ~ 0.96 , close to that of marine sediment porewater of the Chesapeake Bay and shelf (0.9-1; Burdige et al., 2004)). Despite differences in the methods used (PARAFAC treatment and peak picking, respectively), the sufficient spectral separation between components ($\Delta\lambda_{em} \sim 70$ nm for C_1 and C_2 ; see *Fig. A.3.*) and similar peak height (height ratio close to 1) leading to a good resolution between peaks allowed the comparison of these two approaches. In contrast to porewaters, the C_2/C_1 in $\{OM^{NaOH}\}$ extracts of station 12 sediments showed an evolution with depth (*Fig. III-7A* and *A.4.*); similar values in the surface (SWI to -12 cm) increased to 1.16 for the deeper layer. This variation suggests that deep SOM was more fully aged/alterated, corresponding to the buried and nutrient-depleted OM, as previously shown (see Section III-2.2.). The relationship between the fluorophore C_1 contribution and DOC in porewater is presented in *Fig. III-7B*. A general C_1 to DOC co-relationship in porewater was shown, as previously observed (Burdige et al., 2004). If a significant correlation between C_1 and DOC was observed in deep sediment porewaters, data points from surface sediments did not show any specific trend. Such difference could be related to the protein-like fraction (C_3) dominating the humic-like one in the surface layer.

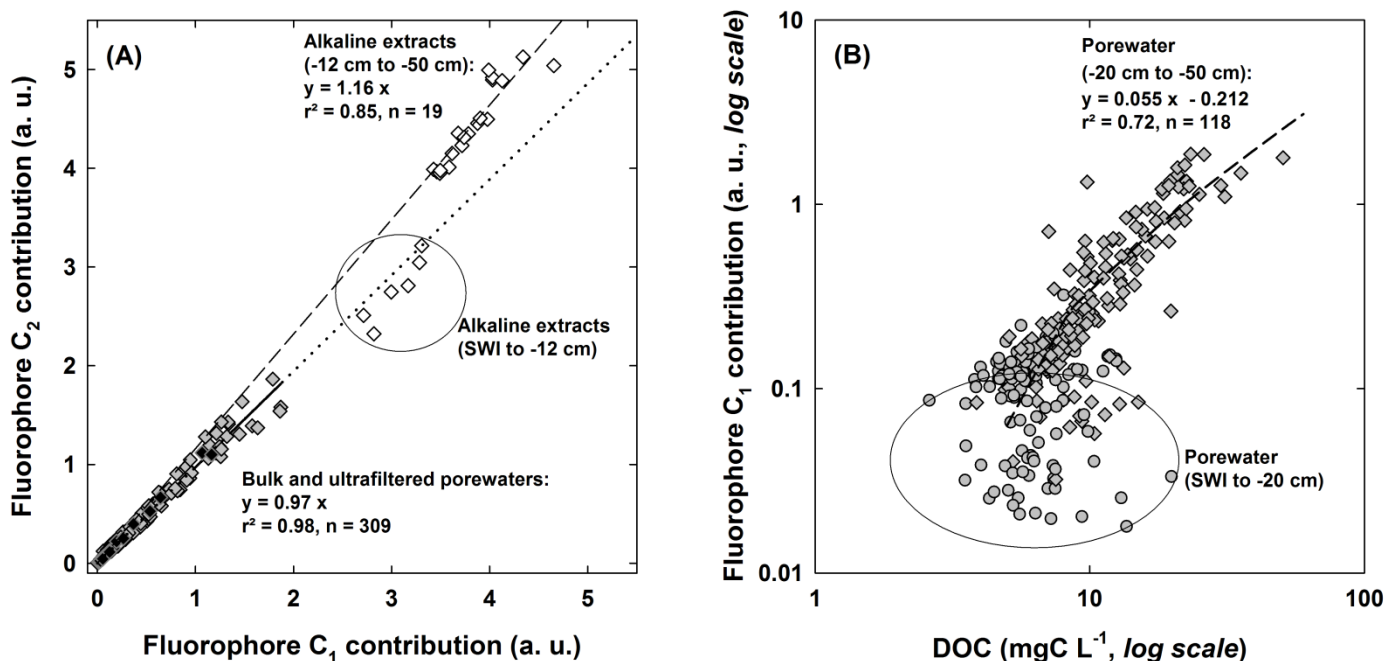


Figure III-7: (A) Relationship between C₂ and C₁ fluorophores contribution in the alkaline extracts (open diamonds), bulk and ultrafiltered porewater (gray and black diamonds, respectively). (B) Relationship between the C₁ contribution vs. DOC concentration in porewater. The equation represents the linear regression on samples in deep sediments (below -20 cm) ($n = 118$, diamonds), excluding surface points (circles).

Fig. A.6 presents the relationship of the three fluorophore component contributions with DOC for seawater (water column and overlying seawater), bulk/ultra-filtered porewater, and NaOH extracts. Three distinguished zones were revealed: (i) seawaters in which DOC was stable, whereas the fluorescence contribution presented significant temporal variation (*Fig. A.1*, see Section III-2.1.); (ii) porewater in which DOC varied in correlation with the three fluorophore contributions, especially in deep sediments; and (iii) $\{OM^{NaOH}\}$ extracts that were the richest in OC but relatively less fluorescent. This last observation suggests that the SOM contained a fraction of less or non-fluorescent compounds in addition to a humic/protein-like fraction. Size fractionation (by ultra-filtration) of DOM porewaters did not significantly influence the humic-like compounds (C₁ and C₂, *Fig. A.6*), but it completely removed the protein-like compounds that had a MW above 3 kDa (i.e., HMW-DOM fraction), as described in the PWSR model (Burdige and Gardner, 1998).

III-2.3.4. Assessment of the PWVSR model by spectroscopy techniques

The analysis of the final diagenetic products from SOM degradation and the use of spectroscopic techniques have shown two pathways for POC transformation (*Fig. III-8*). Two pools of POC seemed to occur in the sediments, as previously demonstrated by Komada et al., (2013) using C isotopic techniques. In the current study, these two pools of POC were attributed to “fresh” and “buried” POC, with specific characteristics (nutrient enrichment, molecular size, alteration, etc.). Marine plankton bloom and terrestrial inputs constitute probable sources of “fresh” POC, and their respective contribution and the global deposition to surface sediments are affected by numerous factors (seasons, weather, location, etc.). The “buried” POC corresponds to SOM evolution under diagenetic processes. The “fresh” and “buried” POC sources were differentiated using the elemental ratios (C_T/P , C_T/Si ; *Fig. III-3* and *Table III-1*) and the applied spectroscopic tools (*Table III-2*).

The rapid hydrolysis of surface “fresh” POC produces HMW-DOM in porewater (Burdige, 2001). The 3D-fluorescence measurements and ultra-filtration experiments (*Fig. A.6*) showed that a protein-like compound represented the main fraction of HMW-DOM observed in this layer. The decrease with depth of the DOM mean molecular weight, as described in the PWVSR model, is consistent with our results (Section III-2.3.2). Indeed, Burdige (2001) suggested that the degradation of this HMW-DOM resulted in a monomeric LMW (mLMW) DOM pool, which is rapidly respired by bacterial activity to DIC and inorganic nutrients, a process clearly shown if considering their respective depth profiles in the sediments (*Fig. III-2* and *Fig A.5*). The refractory DOM is assumed to be polymeric LMW (pLMW). In deeper sediments, the hydrolysis of a more resistant POC pool could produce the refractory pLMW-DOM (Robador et al., 2010; Komada et al., 2012), which is mostly humic-like, as previously observed (Burdige, 2002). The eventual increase of the mean molecular weight of DOM in deep sediments (as occasionally observed in early autumn-winter 2012-2013 and summer 2013 via the E_2/E_3 and S_R decrease below -15 cm (Section III-2.3.2)) could be attributed to buried POC hydrolysis, which produces a second pool of pLMW-DOM (*Fig. III-8*). The geo-polymerization process from the monomers/oligomers of the protein-like DOM produced in the upper layer to form biologically refractory humic substances (Ogawa and Tanoue, 2003) could pose a second hypothesis. This hypothesis is supported by the $C_3/(C_1+C_2)$ ratio decrease from surface to deep sediments (*Fig. III-5*).

The SOM mineralization amplitude appeared to be seasonally dependent. It was observed that diagenesis activity was higher in autumn 2012 and spring-summer 2013. The higher SOM degradation intensity led to an intensive release of C, N, P, and Si in porewater (*Fig. III-2*) and to a higher mobilization of small organic molecules, especially in summer (*Fig. III-6B*, S₂₇₅₋₂₉₅ or Section III-2.3.3.). The humic-like DOM alteration/aging intensity was also more important (*Fig. III-5*, C₂/C₁).

Using a selective degradation model, Komada et al. (2013) suggested three kinetically and isotopically distinct DOM components with different reactivities. The most reactive DOM fraction is the less-biologically refractory (the less preserved). The mLMW-DOM could correspond to their most reactive DOM component, with pLMW-DOM in the surface sediment and pLMW-DOM_{humic-like} in the deeper layer as the intermediate and less reactive DOC fractions, respectively (*Fig. III-8*).

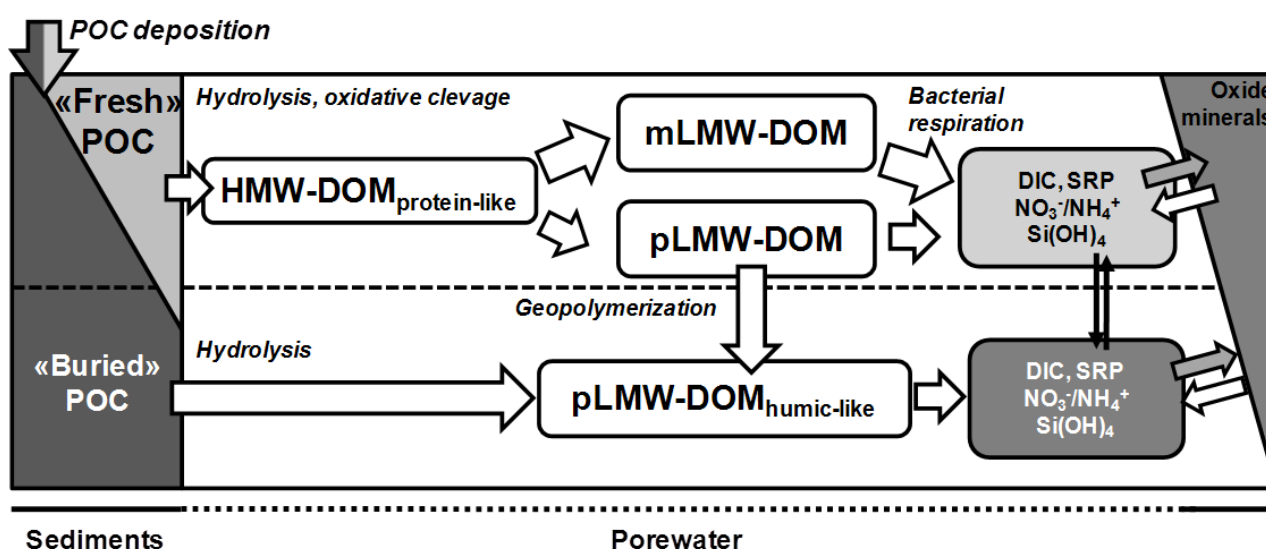


Figure III-8: Conceptual representation of the organic carbon degradation in surface and deep sediments, assessed by the PoreWater Size/Reactivity model (see text for explanations).

The observed differences between stations 3B and 12 originated from the high reworking state of the station 3B sediments. This state led to an unusual extension of the Fe/Mn reactive layer, thus deepening the sulfidic zone (Dang et al., 2014). The depth variation of diagenesis tracers and optical parameters appeared to be coherent with such observations. Therefore, for highly-mixed sediments likely occurring for the human-impacted coastal area, the sediment state could have an impact on SOM diagenesis.

III-3. Summary and conclusion

The SOM mineralization via the diagenesis process showed a seasonal variation and appeared to be dependent on the fresh organic matter input, primarily via a succession of plankton blooms from the water column but also terrigenous OM during river floods. Higher diagenetic activity in autumn and spring-early summer resulted in greater release of DIC, DOC, N, P, and Si in porewater and in the predominance of smaller organic molecules, together with the presence of protein-like HMW-DOC. It was demonstrated that the higher mobilization of these elements in porewater could result in the higher release of inorganic contaminants and also in a more important diffusive flux from sediments to seawater (Alperin et al., 1999; Burdige, 2001; Bianchi et al., 2002; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014). The dramatic multi-contamination status by both inorganic and organic pollutants, as previously shown in Toulon Bay (Tessier et al., 2011; Pougnet et al., 2014), could pose a serious concern, and the sediments could act as a significant diffusive source of pollutants/nutrients toward the seawater column.

1. This study demonstrated the suitability of spectroscopic techniques for assessment of SOM transformation throughout the diagenesis process. The Fe interference can significantly alter the use of $SUVA_{254}$ value as an evaluation of DOM aromaticity, which can be offset by the C_2/C_1 fluorescence ratio to provide insights into the DOM aging processes.

2. Alkaline conditions allowed the extraction of the buried POM pool, which appeared to be N-, P-, and Si-depleted ($C_{1300}N_{40}Si_{70}P$) and highly altered.

3. Diagenetic tracers and spectroscopic analysis on DOM allowed the identification of two SOM specific signatures in sediments: (i) a “fresh” POC in surface sediments, which produces protein-like HMW-DOM and LMW-DOM; and (ii) a “buried” POC in the deeper sediment layer. The pLMW-DOM encountered in this layer was primarily humic-like, more refractory, and less P/Si enriched and was either produced by the hydrolysis of the “buried” HMW-POM or by the geo-polymerization of LMW-DOM previously formed in the upper sediment layer. In the PWSR model, this pLMW-DOM_{humic-like} could represent the DOM in the deep layer to explain the reactivity and the seasonal dependency of the buried POC.

III-4. Bilan du chapitre

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis d'identifier le caractère saisonnier de l'activité diagénétique à travers la mobilisation des éléments de composition (N, P, Si) de la MOS ainsi que l'étude des caractéristiques optiques de la MO. Deux sources de MOS ont été identifiées : la MOS fraîche, riche en élément nutritifs, potentiellement de type "protéinique" et de gros poids moléculaire et la MOS enfouie, appauvrie en éléments nutritifs, de type "humique" et de plus petit poids moléculaire. Le modèle de dégradation de la MOS (PWSR) a pu être implémenté et l'application d'un modèle de diagenèse pourra fournir des données quantitatives sur les processus de mobilisation des éléments et le flux des nutriments vers la colonne d'eau. D'autres outils analytiques plus poussés pourraient être utilisés pour confirmer certaines hypothèses émises (ex. isotopes stables de C et N) et permettre de tracer les sources et les mécanismes de transfert de ces éléments.

De plus, la matière organique étant connue pour avoir une forte affinité vis-à-vis des éléments traces (métaux, métalloïdes), les modifications qu'elle subit au cours de la diagenèse précoce pourraient influencer significativement la mobilité de ceux-ci. S'appuyant sur les résultats obtenus dans ce chapitre, les chapitres suivants vont se focaliser sur l'étude de la dynamique sédimentaire de l'arsenic (chapitre IV) et des métaux traces (chapitre V).

Cette page a été laissée intentionnellement blanche

CHAPITRE IV : DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DE L'ARSENIC

Le chapitre précédent a présenté les points clés de la réactivité diagénétique de la matière organique sédimentaire. Ce chapitre va être dédié à la description des processus contrôlant la dynamique sédimentaire de l'arsenic à travers le couplage de différents outils analytiques et de la modélisation. Pour cela, sur la base des carottes sédimentaires collectées au point 12 pendant un cycle saisonnier, ainsi qu'en deux autres stations présentant des caractéristiques contrastées, les profils verticaux d'As vont être interprétés au regard de ceux de différents éléments pouvant potentiellement influencer sa mobilité, i.e. Fe, Mn, P, S, COD, CID. En complément, différents outils de modélisation ont été mis en place: (1) par modélisation monodimensionnelle à l'état stationnaire (PROFILE) permettant de simuler les profils verticaux des éléments en calculant les taux de production/consommation et les flux à l'interface eau/sédiment, (2) par modélisation thermodynamique (PHREEQC) pour calculer la spéciation chimique d'As, simuler sa distribution dissous/particulaire en prenant en compte les constituants majeurs du sédiment, et évaluer l'importance des interactions entre As et la matière organique sédimentaire. Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication parue en 2014 dans le journal *Marine Chemistry* (volume 161, pages 34-46):

Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach

Duc Huy Dang¹, Erwan Tessier¹, Véronique Lenoble¹, Gaël Durrieu¹, Dario Omanovic², Jean-Ulrich Mullot³, Hans-Rudolf Pfeifer⁴, Stéphane Mounier¹, Cédric Garnier¹

¹ Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France

² Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

³ LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France

⁴ ISTE-Laboratoire FRX, Université de Lausanne, Faculté de Géosciences et Environnement, Géopolis 3871, CH-1015 Lausanne, Switzerland



MARINE CHEMISTRY

An International Journal for Studies of all Chemical Aspects of the Marine Environment

IV-1. *Introduction*

Being the 20th most abundant element in Earth crust, and also resulting from anthropogenic activity, arsenic (As) can be encountered in soils, sediments and waters (Mandal and Suzuki, 2002). In natural waters and sediments, As is mainly found as inorganic species: arsenate (As^{V}) and arsenite (As^{III}). These forms present different mobility (Shaw, 2006) and bioavailability. Under anoxic conditions, As is mainly present as As^{III} (Sadiq, 1990), whereas As^{V} is favored in oxic environments.

Few studies focused on the fate of As within the diagenesis dynamic in fresh water sediments (Widerlund and Ingri, 1995; Fabian et al., 2003; Scholz and Neumann, 2007; Couture et al., 2010) and marine sediments (Chaillou et al., 2003; Gao et al., 2009). These studies highlighted different contributors which can act upon As chemistry. First, there is a common agreement on the coupling of As and Fe dynamics in the subsurface sediments, while iron oxyhydroxide dissolution drives the release of As and Fe in porewater (Root et al., 2007). The resultant concentration gradient between seawater and porewater creates an upward flux, which can be quantified (Widerlund and Ingri, 1995). Then, sulfur (mainly as sulfide species) can also contribute to the control of As speciation and dynamics, through complexation, co-precipitation and/or adsorption into/onto authigenic iron sulfide minerals (Farquhar et al., 2002; Bostick and Fendorf, 2003; Wolthers et al., 2005; Couture and Van Cappellen, 2011). Other laboratory experiments also showed the different As affinities toward some carrier phases (iron oxyhydroxide, iron sulfide, clays, calcite...) through modeling and determination of constants (Manning and Goldberg, 1996; Dixit and Hering, 2003; Sørensen et al., 2008; Bostick and Fendorf, 2003; Wolthers et al., 2005) as well as binary and/or ternary (involving cations and/or inorganic colloids) arsenic-organic matter interactions (Buschmann et al., 2006; Sharma et al., 2010; Sharma and Kappler, 2011; Hoffmann et al., 2012; Langner et al., 2013). However, the reactions leading to As release and sequestration in sediments remain not fully identified and prioritized. A major difficulty in interpreting As geochemistry under sulfidic conditions is that there is no consensus in the literature on thermodynamically stable As species under such conditions (Stauder et al., 2005; Planer-Friedrich et al., 2007; Wallschläger and Stacey, 2007; Fisher et al., 2008; Planer-Friedrich et al., 2010; Couture et al., 2010). This is mainly due to a lack of evidence regarding arsenic-sulfide species, and a limited understanding of the arsenic-organic matter interactions. Taking this into account, the

present study tries to elucidate the main mechanisms controlling As dynamics in coastal sediments, and particularly the role of organic matter (OM).

The studied site was Toulon Bay (NW Mediterranean Sea), a semi-closed area submitted to various anthropogenic inputs and which sediments are significantly polluted by numerous inorganic and organic contaminants due to historic and more recent activities (2nd World War, Navy, nautical traffic, raw sewage of urban area, industries; Tessier et al., 2011). A coupled experimental/modeling approach of As dynamics within these sediments and at the sediment-water interface (SWI) was carried out. The distribution of As, organic matter and relevant geochemical parameters in porewater, subsurface and sulfidic sediments were determined by: (i) sediment interface core sampling followed by porewater analysis, selective extractions of the solid fractions and (ii) one-dimension steady-state modeling (PROFILE), thermodynamic simulations of element speciation and dissolved/particulate fractionation (PHREEQC).

IV-2. *Complement of description for the modeling tools used*

PHREEQC and its Wateq4f database (version 2.11, Parkhurst and Appelo, 1999) were used to calculate the chemical speciation of major and trace elements in the system. Reactions between As and several dissolved species were added in the database (*Table B.2*). Reactions concerning minerals precipitation were revised. Details are provided in the Supplementary data (*Table B.3*). The input parameters were: pH, E_h (pE), majors ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Cl^- , TS , Br^- , F^- , TCO_2 (DIC)), either measured or calculated from the Dittmar law according to the salinity (Millero et al., 2008) and minor/trace elements. The output of the PHREEQC calculation was the chemical speciation of the studied elements. Saturation indexes of the mineral phases were also calculated. Precipitation or dissolution can happen if the saturation indexes (SI) are positive or negative, respectively. When SI is positive, the solution is supersaturated and precipitation may happen if kinetically favorable. When SI is negative, the solution is undersaturated and the solid should dissolve if present.

Throughout the following text, $\{X_Y\}$ corresponds to the solid fraction content, either total or extracted ($Y = total, asc$ (ascorbate), HCl , $NaOH$) and $[X]$ to the porewater concentration of an element 'X'.)

IV-3. *Results and discussion*

IV-3.1. *Sediment characterization and solid profiles*

Solid analysis has shown the slight and similar variations throughout the core for $\{Al_{total}\}$, $\{Mn_{total}\}$ and $\{Fe_{total}\}$ (*Fig. IV-2 d-l*) suggesting a common source for these elements. It was demonstrated that Al and Fe are generally well-correlated, as the signature of terrigenous fine particles such as aluminosilicates and oxy-hydroxides (Tessier et al., 2011). The slight vertical variations of Mn, Fe and Al profiles in station 12 and 15 were probably the consequence of the variation of settled particles composition/origin. The stable profiles all down the station-3 sediments could be due to the high mixing of sediments, leading to sediments homogenization. This difference was also observed in the ascorbate and HCl extractions results (*Fig. IV-2*). In fact, the ascorbate extraction showed an accumulation of $\{Fe_{asc}\}$, $\{Mn_{asc}\}$ from -15 cm to the SWI and insignificant $\{Al_{asc}\}$ content for the 3 stations. From -15 cm to the core bottom, low/insignificant $\{Fe_{asc}, Mn_{asc}, Al_{asc}\}$ were found in deeper sediments of station 12 and 15 whereas a second peak of $\{Fe_{asc}, Mn_{asc}\}$ was observed for the station-3 profiles (*Fig. IV-2 d and j*). The $\{Fe_{asc}\}$ and $\{Mn_{asc}\}$ could correspond to the amorphous iron/manganese oxides in the subsurface sediments, as already observed (Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2013). However, their quantity was much higher at the stations 12 and 15 comparing to the station 3. The HCl extraction showed similar trend with higher element content. In deep sediments, the $\{Fe_{HCl}\}$ in station 3 was much higher than at station 12. The difference between the ascorbate and HCl extract would correspond to the oxide, carbonate or monosulfide minerals.

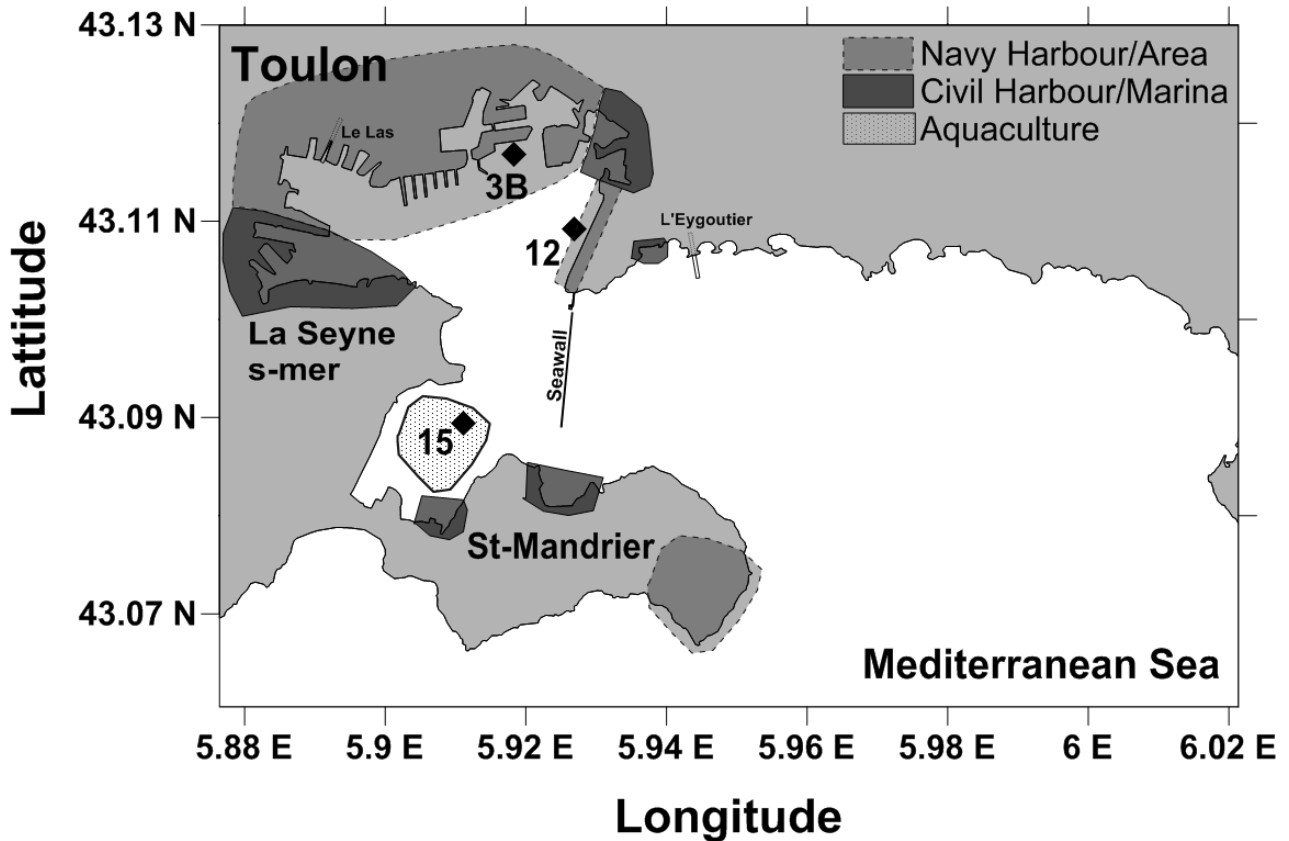


Figure IV-1: Map of the studied site with the main anthropogenic activities and location of the sampled cores.

Sulfate is reduced to sulfide in porewater and the main sulfide mineral is iron sulfide, particularly pyrite (FeS_2 , Jørgensen and Kasten, 2006), resulting in a significant increase of total S at -10 cm at the stations 12 and 15 (*Fig. IV-2 v-x*). This pyrite mineral was qualitatively evidenced by DRX (data not shown). The difference between total S content from the SWI and the deep sediment was attributed to the iron sulfide content (*Fig. B.1*). Despite a similar {S} increase in the first 10 cm at the station-3, it is followed by a removal zone in the -10 to -35 cm layer, corresponding to the position of the second peak of { Fe_{asc} } and { Fe_{HCl} }, suggesting that the sediment historic mixing has induced a strong modification of its geochemical characteristics.

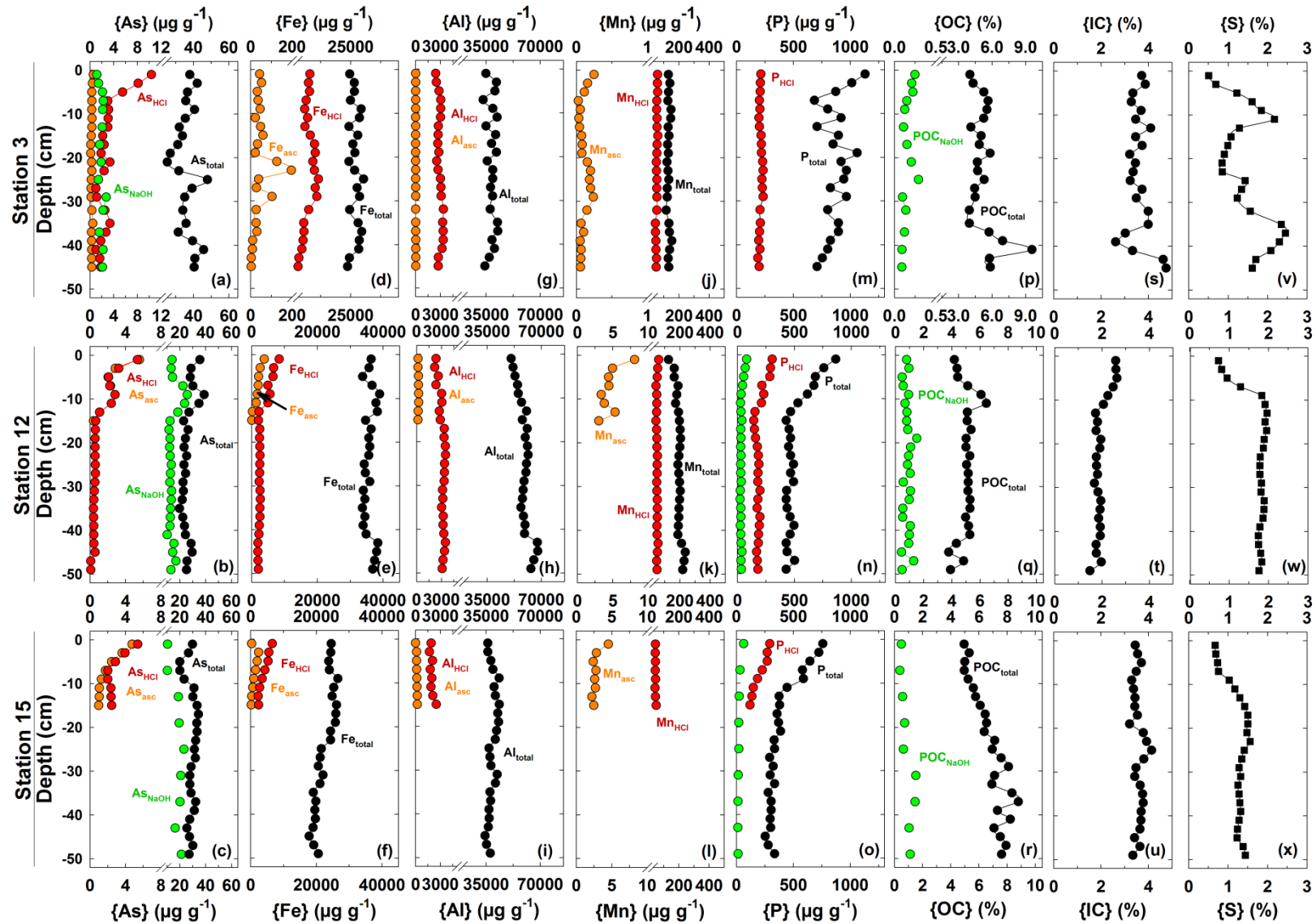


Figure IV-2: Total content (black circle) and solid distribution (fraction extracted by ascorbate (orange circle), 1M-HCl (red circle), 0.1M-NaOH (green circle)) of elements (As, Fe, Al, Mn, P, OC, IC and S, in column) in sediments of the stations 3, 12 and 15 (in rows).

For all the studied stations, solid phosphorus remained stable in the bottom of the sediment cores and showed an increase from -15 cm to the SWI (*Fig. IV-2 m-o*). Such accumulation of $\{P_{\text{total}}\}$ in the surface layer was not clearly elucidated. It could either be the signature of recent urban and/or aquaculture inputs (the 0-15 cm layer corresponding to the last 75 years, Tessier et al., 2011) as evidenced in similar environments (Anschutz et al., 2007), or to surface enrichment due to diagenesis processes. $\{P_{\text{HCl}}\}$ and $\{P_{\text{NaOH}}\}$ were following the same trend as $\{P_{\text{total}}\}$, corresponding to respectively 38 ± 3 and $7\pm 1\%$ of the total P content. The particulate organic carbon ($\{OC\}$, *Fig. IV-2 p-r*) at station 12 was stable around $4.9\pm 0.6\%$ ($n = 29$) all along the core, while station 15 POC profile revealed a weak increase with depth (from 4.9% at the SWI to $7.6\pm 0.6\%$ ($n = 13$) in the 30-50 cm layer). The station-3 POC content was stable at $4.8\pm 0.6\%$ ($n = 17$) for the SWI to -35 cm layer and showed a peak of 9.5 % at -40 cm.

Concerning solid As (*Fig. IV-2 a-c*), the station-12 and -15 profiles were constant and close to $30 \mu\text{g g}^{-1}$ in deep sediments (below -15 cm). The station-12 As profile showed a peak at -10 cm, corresponding to the co-contamination period with other inorganic contaminants (Cu, Zn, Pb, Hg... Tessier et al. (2011)). $\{As_{\text{total}}\}$ at station 3 was close to $36 \mu\text{g g}^{-1}$ with peaks at ~ -25 and -40 cm. A recent study on the Saint-Mandrier harbor, (*Fig. IV-1*, Mamindy-Pajany et al., 2012) showed a lower As contamination ($\{As_{\text{total}}\} \sim 10-12 \mu\text{g g}^{-1}$), following the North-South contamination gradient previously demonstrated by Tessier et al. (2011). The results of $\{As\}$ chemical extractions appeared to be similar between the stations 12 and 15 but differed at station 3 (*Fig. IV-2 a-c*). Indeed, at stations 12 and 15, the $\{As_{\text{asc}}\}$ decreased from the SWI, as observed for $\{Fe_{\text{asc}}\}$ and $\{Fe_{\text{HCl}}\}$, and the same As amount was extracted by HCl and ascorbate. The station-3 $\{As_{\text{asc}}\}$ was insignificant whereas the $\{As_{\text{HCl}}\}$ showed a similar trend than stations 12 and 15. Concerning the alkaline extraction, As was much more extracted in sediments from stations 12 and 15 ($44\pm 8\%$, $n = 48$) than that from station 3 ($5.5\pm 1\%$, $n = 14$).

The station-3 sediments were then compositionally and characteristically different to that of stations 12 and 15, probably due to past events (historically linked to the scuttling and the destruction of one hundred of French Navy ships) and maritime operations occurring at this station. Consequently, the sulfidic layer appeared to be delayed compared to the station-12 and -15 sediments, and the oxide minerals occurred down to -30 cm. This unusual situation could influence major/trace elements dynamic in this peculiar area of the Toulon bay.

At the scale the whole Toulon bay, the discrepancy between the two parts was previously evidenced: terrestrial input in the small bay and marine input in the large bay (Tessier et al., 2011). The good correlation observed for Fe/Al, Al/K, Ti/Al in all surface and depth sediments collected in Toulon bay (Tessier et al., 2011) indicated the same nature of clay all around this studied site. The Al/K ratio of 3.4 (R^2 0.98, $n = 248$) was close to Fithian Illite ($O_{12}Si_{3.33}Al_{1.89}Fe_{0.67}K_{0.57}Mg_{0.15}Ca_{0.07}Na_{0.05}Ti_{0.01}$; Gaudette et al., 1966). The illite content calculation was then based on this formulation, using Al content (*Fig. B.1*). Ca and PIC contents were found to be significantly correlated (R^2 0.84, $n = 122$), indicating the homogenous presence of calcite in Toulon bay, whose quantity was estimated by Ca content. The calcite distribution (*Fig. B.1*) in the studied stations was anti-correlated to that of illite (R^2 0.95, $n = 77$), due to the different natural origin of these materials: Ca being mainly of marine origin in contrast to Al of terrestrial origin (Fütterer, 2006). The highest clay content and the lowest calcite content were found in station 12. The difference from measured total {Si} and calculated clay-content {Si} was attributed to silica (SiO_2) which was found in the range 50-80 $g L_{\text{sediment}}^{-1}$.

IV-3.2. *Dissolved profiles*

The dissolved As profiles obtained from the three studied stations showed different trends probably due to the contamination level, the sampling period and the sediment characteristics.

Seasonal variations were noticeable at station 12, as presented in *Fig. IV-3* for As, Fe, DOC, TS and ΣHS^- . Some selected profiles and their corresponding parameters are shown in *Fig. IV-4*. The intra-station heterogeneity was negligible in comparison to spatial- and temporal- variations, as demonstrated by triplicate dissolved profiles obtained in May 2012 at station 12 (*Fig. IV-4*).

pH and Eh profiles were characteristic of a system submitted to diagenesis activity. Interstitial waters were more acidic than the seawater (~8.2). Below the first cm of sediment, the redox potential became negative and remained around -200 mV/ENH in the 10-60cm layer, except for the station-3 profile where Eh was close to 0 down to -35 cm. This unusual observation was consistent with the previously-formulated hypothesis about a sulfidic layer delay at station 3. Dissolved Na, K, Mg, Cl (data not shown) did not present any significant variation throughout the core.

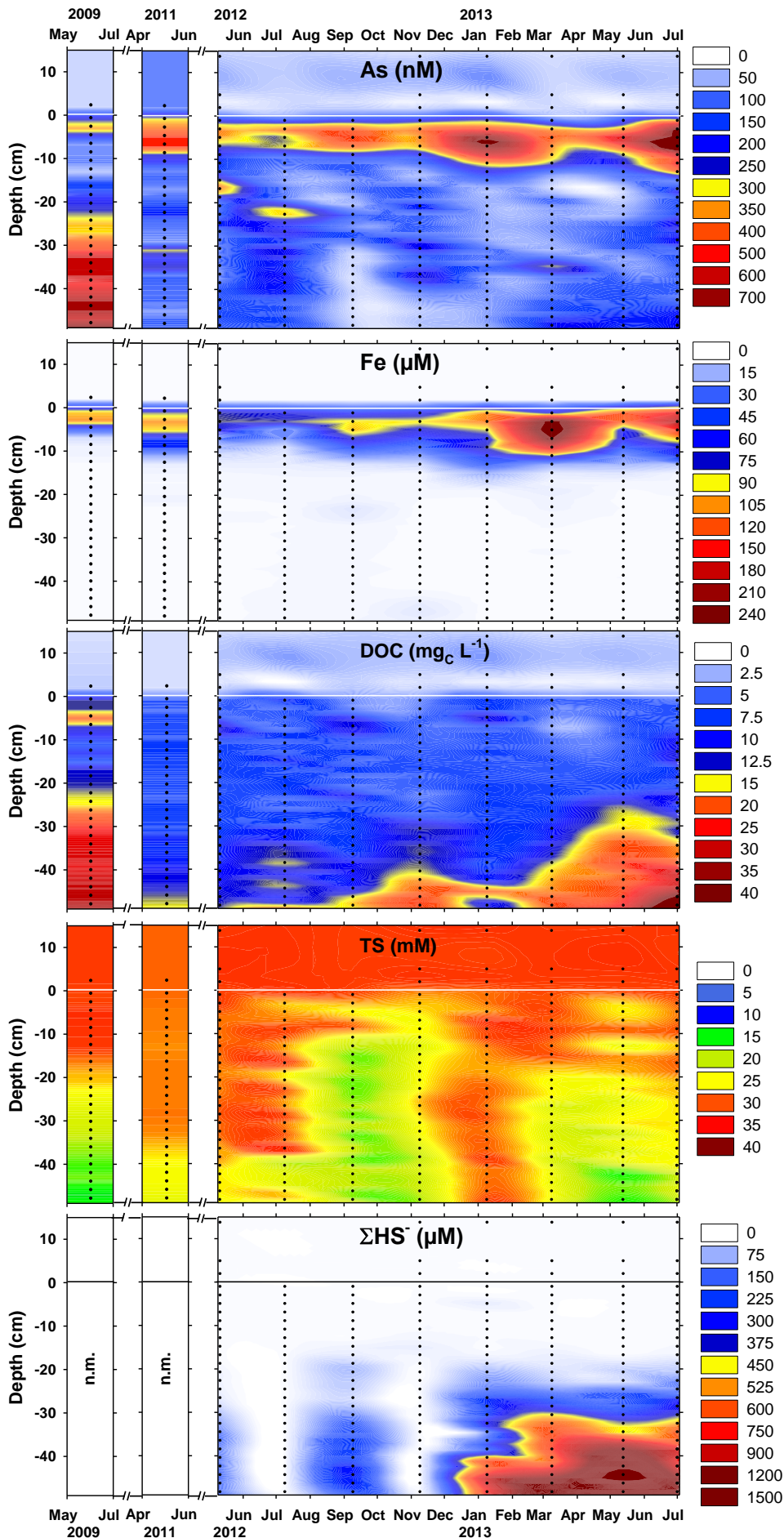


Figure IV-3: Contour plot of the vertical profiles of dissolved As, Fe, DOC, TS and ΣHS^- within the intra- and inter-annual variation recorded at station 12. Analyzed supernatant water and porewaters are depicted by dots. The horizontal line refers to the Surface Water Interface (SWI).

For all profiles, the diagenetic reaction sequence involving dissolved Mn, Fe, sulfate and sulfide corresponded to the usual biogeochemical zonation in marine sediments (Schulz, 2006). As a matter of fact, the Fe and Mn profiles showed a peak in the 0-5cm layer. This mobilization is due to the oxyhydroxide reduction to Fe^{2+} and Mn^{2+} in suboxic/anoxic porewater (Wersin et al., 1991). The mobilization intensity varied with stations and seasons, as observed in previous studies (Thamdrup et al., 1994). The observed removal of dissolved Fe and Mn in deeper porewater can be explained by the up- and down-wards diffusive flux and then the formation of insoluble phases (carbonates, sulfides) or by adsorption on other phases (Haese et al., 2000). For the station-3 profiles, a second remobilization of Mn and Fe is evidenced at ~-25 cm, corresponding to the peaks of $\{\text{Fe}_{\text{asc,HCl}}\}$ and $\{\text{Mn}_{\text{asc,HCl}}\}$. For all station-12 and -15 Fe profiles, the PROFILE calculation revealed a succession of Fe production and consumption layers in the first cm after the SWI, and no reaction in the sulfidic sediments. The station-3 Fe reaction layers were similar but more extended in deeper sediments (second Fe production layer down to -30 cm). The seasonal variation was observed at station 12 for subsurface release of Fe, with higher intensity in June 2009, May 2011, autumn 2012 and spring-summer 2013 (*Fig. IV-3*).

Dissolved Ca (data not shown) and total sulfur (TS, including sulfate and sulfur species) decreased with depth. Yet, either the decrease magnitude and/or the depth at which it occurred varied between the cores (*Fig. IV-3 and 4*). Calcium and sulfate consumption in porewater is respectively associated to carbonates precipitation due to CO_2 formation and sulfate reduction to sulfide (and further sulfide precipitation) under anoxic conditions (Schulz, 2006). This last process is evidenced by the significant increase of $\{\text{S}\}$ content below 10cm of depth (*Fig. IV-2*). Contrarily to most of the studied elements, the three ΣHS^- profiles measured during the 12-M campaign showed a non-negligible concentration variation even if the depth of ΣHS^- apparition was quite stable (~-20 cm). Such phenomena was already observed, mostly in lake surface sediments (Motelica-Heino et al., 2003; Couture et al., 2010) and was attributed to clustering of sulfate-reducing bacteria. However, the sulfide intra-station variations (75 to 230 μM in deep sediments in May 2012 at station 12) were much lower than the intra-annual variations presented in *Fig. IV-3* (variation from 2 μM in July 2012 to 1600 μM in May 2013). Indeed, temporal variations of high sulfide production and TS consumption followed that of subsurface Fe^{D} production. A seasonal variation of the sulfate reduction and sulfide production rates was already observed (Thamdrup et al., 1994; Gao et al., 2009).

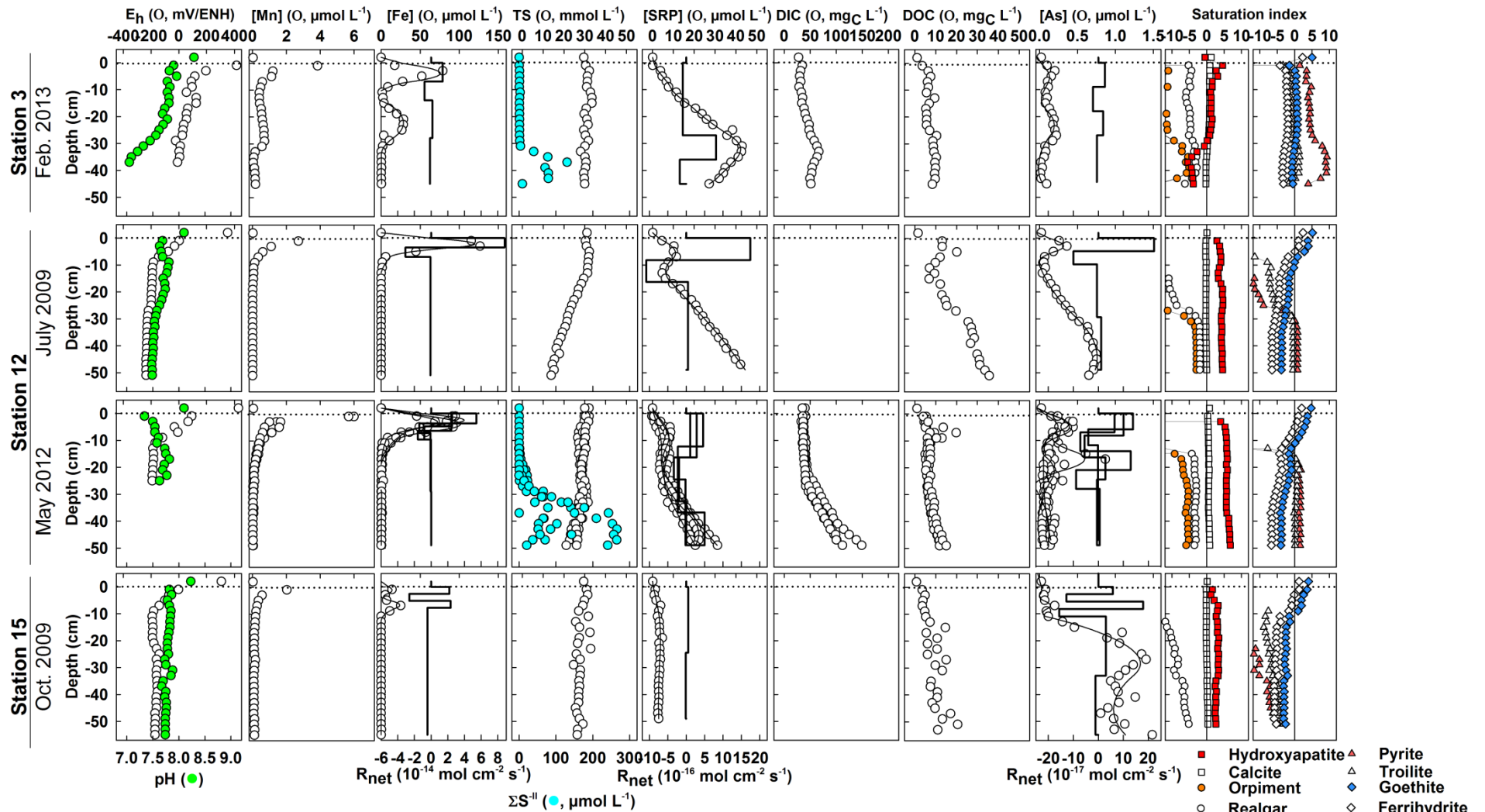


Figure IV-4 : Vertical profiles of physico-chemical conditions, dissolved Mn, Fe, TS, SRP, inorganic/organic carbon and As at station 3 (February 2013), station 12 (July 2009 and May 2012) and station 15 (October 2009). The horizontal dotted line refers to the SWI. The PROFILE fitting curve (thin line) and the calculated production/consumption rate (R_{net} , bold line) are presented for dissolved Fe, SRP, As. The mineral saturation index was obtained by PHREEQC modeling.

The station-3 SRP profiles showed a continuous release from the SWI to -35 cm and a removal in the last 15 cm. For station-12 SRP profiles, a first mobilization at the subsurface sediment was followed by a continuous release. Contrarily, SRP remobilization remained weak all down the station-15 core (Fig. IV-4). The phosphate release in porewater was attributed to the aerobic and anaerobic OM mineralization during early diagenesis (Anschutz et al., 2007) and the release of phosphate previously adsorbed/incorporated onto/into diagenetically reduced mineral. A parallel process of authigenic mineral formation (hydroxyapatite sursaturation, Fig. IV-4) or surface adsorption could immobilize phosphate in sediment and lead to the consumption of dissolved phosphate in the subsurface layer (Daesslé et al., 2004; Monbet et al., 2007; Anschutz et al., 2007). Furthermore, the high $\{P_{HCl}\}$ proportion compared to $\{P_{NaOH}\}$, as previously shown, could indicate that P was mainly found in acid-soluble minerals (hydroxyapatite, vivianite...). A succession of SRP production/consumption layers was revealed by PROFILE in the station-12 subsurface sediment, similarly to Fe. In station-12 deeper sediments, the SRP significant increase was calculated by PROFILE as a slight production layer. Indeed, as it increases quasi-linearly, it is assumed by PROFILE code as a diffusion layer only (i.e. no significant reaction). By unknowing the evolution of SRP profiles in deeper sediments (below -50 cm), the interpretation of such reaction layer remained uncertain.

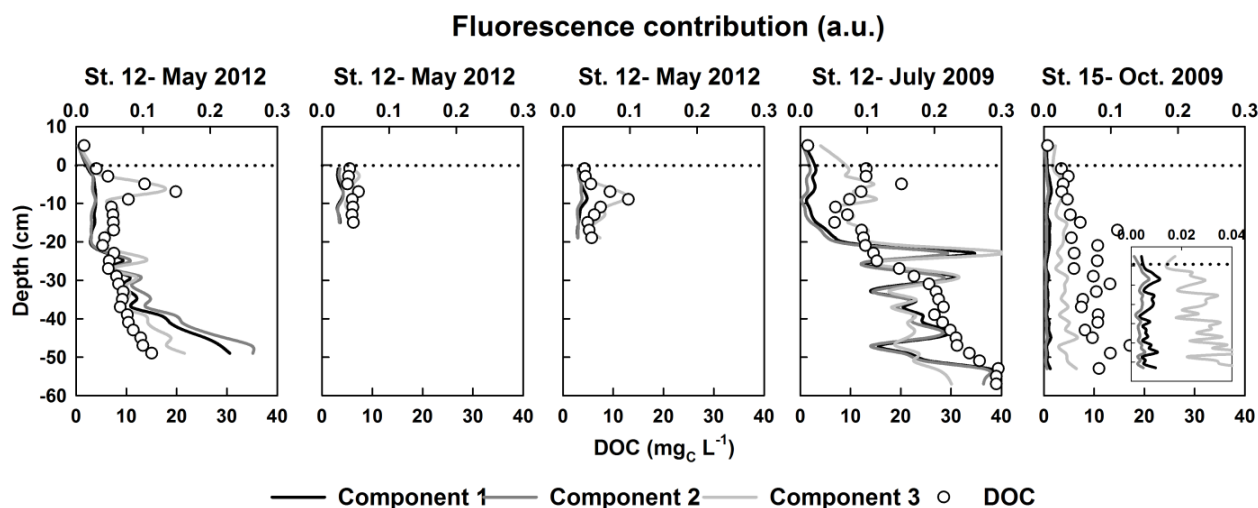


Figure IV-5: Contribution of fluorescence components (lines) determined by PARAFAC treatment and DOC concentrations (open circle) in porewater at station 12 (triplicated cores in May 2012 and in July 2009) and at station 15 (October 2009).

DIC measurements indicated a significant CO₂ production in porewater below 20 cm. The DOC profiles were characterized by a depth increase, with varying amplitude (with a maximum in July 2009, autumn 2012 and spring-summer 2013, *Fig. IV-3*) and the presence or not of a subsurface peak. PARAFAC treatment of OM fluorescence measurements (*Fig. IV-5*) identified three main components (C1, C2 and C3, *Fig. B.2*). Within these 3 components, C1 and C2 reflected humic-like substances and were composed of a couple of peaks (peaks A/M for C1 and peaks C/A' for C2). C3 was identified as the T-peak (Coble, 1996; Burdige et al., 2004; Stedmon et al., 2003), referring to protein-like substances. Burdige et al. (2004) have suggested that in situ transformations of dissolved OM (e.g. diagenetic processes) could lead to an alteration of C1 (peaks A/M) to C2 (peaks A'/C), turning the C2/C1 ratio into an indicator of OM maturation. The station-12 C2/C1 ratio showed an increase from the subsurface to the deep sediment: i.e. 0.92 ± 0.09 (n = 10) to 1.16 ± 0.06 (n = 16) for May 2012; 0.67 ± 0.19 (n = 15) to 0.96 ± 0.04 (n = 14) for July 2009 (*Fig. IV-5*). The (C1+C2)/C3 ratio (i.e. sum of humic substances vs proteinic ones) presented a progressive increase from ~0.7 to ~3 for all profiles from the SWI to deep sediment on the station 12. These results suggested that the corresponding OM was relatively fresh and protein-rich in subsurface, and then progressively altered through depth. For the station 15, both C2/C1 and (C1+C2)/C3 ratios were stable and low (respectively 0.56 ± 0.06 and 0.40 ± 0.12 , n = 27) all down the core. This could be attributed to inputs of marine OM produced by the surrounding fish/mussel farms. It was demonstrated that sediments in a fish-farm area were characterized by high wasted food and fecal matter (Yokoyama et al., 2006; Fernandez-Jover et al., 2007) and a similar high proportion of protein-like peak was found in farm wastes (Baker, 2002). The fluorescence contributions of the three components were positively correlated with DOC, as observed in the literature (Burdige et al., 2004), with slopes of 0.047 (R² = 0.70), 0.046 (R² = 0.73) and 0.031 (R² = 0.63) (n = 309) for C1, C2 and C3, respectively (*Fig. IV-5*).

Concerning As, its speciation along the core was confirmed through HPLC-HG-AFS measurements to be prevailed by As^{III} species (i.e. 58% in 0-2 cm, 75% in 2-10 cm and 100% below 10 cm for station 12 in May 2012). In the 0-10 cm subsurface layer and for all studied stations, As remobilization was observed in a similar trend than Fe (*Fig. IV-3 and 4*). In station-12 sulfidic sediments, a significant As remobilization was found in July 2009, in correlation with DOC (R² 0.89, n = 25). Although of lower magnitude, similar As remobilization was observed in other periods of high DOC production (July 2012, November 2012, March-July 2013; *Fig. IV-3*). These observations advocate possible As-organic matter

interactions, as suggested by previous studies (Sharma et al., 2010; Buschmann et al., 2006). For the station-3 As profiles, a second remobilization around -25 cm was observed similarly to [Fe] and [Mn] profiles (*Fig. IV-4*). Higher [As] mobilization ($\sim 1-1.5 \mu\text{mol L}^{-1}$) was encountered in the station-15 sediments.

When comparing the particularities of the 3 studied stations, it can be noticed (i) the low SRP, Fe, Mn productions and TS consumption observed at station 15 associated to high As increase (up to $1.5 \mu\text{M}$) and (ii) the second Fe, Mn and As peaks observed at station 3 around -25 cm. These situations were never observed at station 12 despite the 10 performed campaigns covering various seasonal conditions. Therefore, such discrepancies sustains the hypothesis of spatial variability which could be linked to the presence of OM from different source/nature at station 15, located in a farming area (mussel and fish), and to the sediment historic mixing at station 3 which would introduce Fe-oxide rich sediments into a sulfidic zone, significantly altering the usual diagenesis succession by strongly deepening the Fe cycling zone, and by the way As one.

Beside the spatial variations, the significant seasonal variation of several elements (either diagenetic tracers or As, *Fig. IV-3*) could be related to an input of fresh marine OM from the water column to sediments, due to the plankton activity. Indeed, in Toulon bay, phytoplankton cell abundance was proven to increase from January to April, then decrease sharply in early summer. In parallel, the bacterial density in seawater reached a maximal value in spring to early summer then was reduced for the rest of the year (Boge et al., 2006). Thamdrup et al. (1994) and Gao et al. (2009) also showed a spring/summer bloom in a coastal marine area and confirmed the deposition of diatom masses on the sediment surface within one week after the bloom. Such OM input, added to an increase of seawater temperature, could enhance the bacterial activity in sediments, significantly impacting the diagenesis-sensitive elements.

IV-3.3. *Arsenic dynamic in subsurface sediments*

The observed co-variation between As and Fe from the SWI to -15 cm was due to the strong link between As and Fe dynamics, highlighted by PROFILE code and by the selective extractions (acid and ascorbate extractions, *Fig. IV-6a*).

Dissolved profiles were fitted by PROFILE, allowing the definition of reactive zones and the estimation of the corresponding reaction rates (R_{net} , *Fig. IV-4*)

(production/consumption resulting respectively in positive/negative values (Couture et al., 2008; Berg et al., 1998; Couture et al., 2010)). Concerning As, a succession of production/consumption zones was revealed. R_{net} values for As were close to that found in lake sediments (Couture et al., 2010): up to 22×10^{-17} and -12×10^{-17} mol cm⁻³ s⁻¹. It has to be noticed that Fe and SRP followed the same trend at the same depth for all performed campaigns (Fig. IV-4).

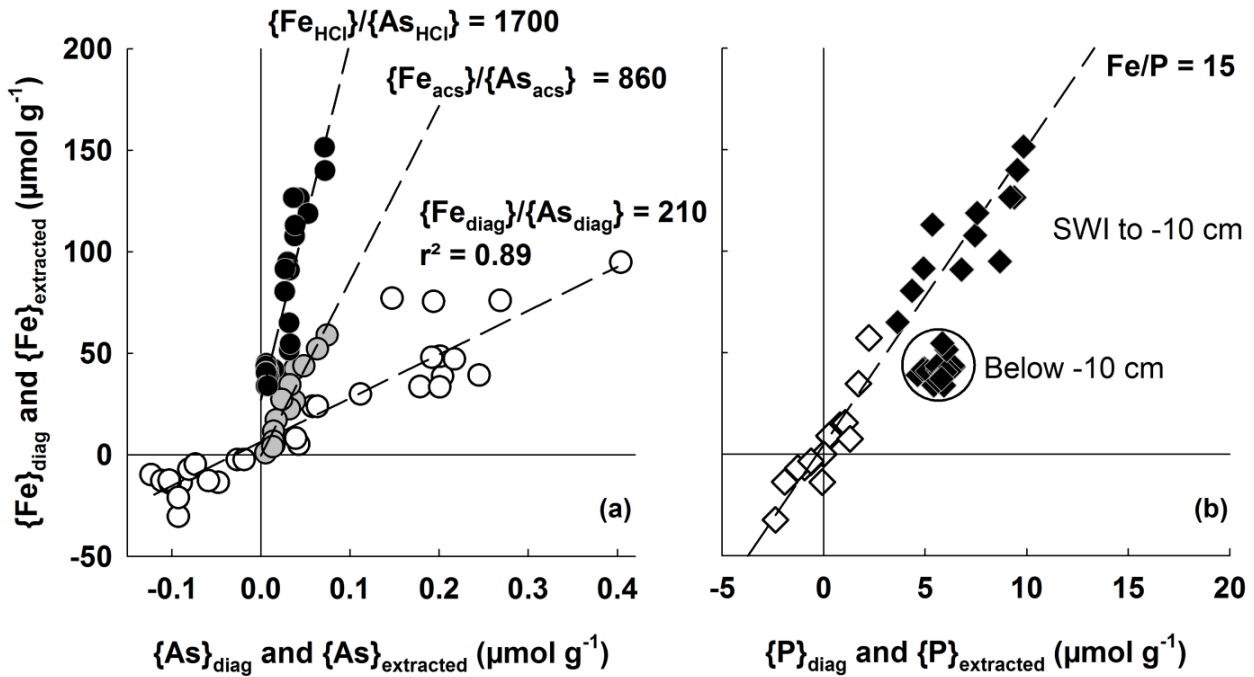


Figure IV-6: Relationship between Fe and As (a, circles) then Fe and P (b, diamonds) through the contents gained or lost by diagenesis activity (PROFILE calculations, open symbols), and measured on sediment extracts (ascorbate pH 8.2 (grey symbols) and 1-M HCl (black symbols)).

An estimation of the diagenesis contribution to the measured total profiles was performed by the following equation (Couture et al., 2008):

$$\{X\}_{diag} = -\int_{x=0}^{x_i} \frac{R_{net}}{DBD \times v_s} dx = -\sum_{x=0}^{x_i} \frac{R_{net}}{DBD \times v_s} \Delta x \quad (\text{Eq. IV-1})$$

where: $\{X\}_{diag}$ is the solid X concentration gained or lost by a sediment layer (mol g⁻¹), R_{net} is the net reaction rate of porewater As production or consumption (mol cm⁻³ s⁻¹), DBD is the dried bulk density (g cm⁻³), v_s is the burial rate of sediment (cm s⁻¹) and x the sediment depth (cm).

The ratio $\{Fe\}_{diag}/\{As\}_{diag}$ appeared to be constant (close to 210, $n = 34$) for both production or consumption zones, for all the performed campaigns (*Fig. IV-6a*). This clearly supported the control of As dynamics by iron cycling, through successive processes of phase dissolution and precipitation. Indeed, numerous authors have reported As release by reductive dissolution of iron oxyhydroxide (e.g. Chaillou et al., 2003; Scholz and Neumann, 2007). A recent study on the impact of oscillating redox conditions on As dynamics (Parsons et al., 2013) has demonstrated that the decreased of As mobility in anoxic conditions could be attributed to the lower iron oxides reduction rate and (co)precipitation/adsorption processes. Arsenic removal by adsorption/(co)precipitation could occur with iron oxides (goethite/lepidocrocite), iron sulfides (mackinawite/pyrite, Farquhar et al., 2002), and clays (Lin and Puls, 2000; Lenoble et al., 2002).

The HFO content decrease was in agreement with PHREEQC modeling, predicting iron oxyhydroxide reduction in the subsurface sediment (Ferrihydrite, Goethite, *Fig. IV-4*). At stations 12 and 15, arsenic and iron analysis in ascorbate extracts showed a significant correlation (R^2 0.87, $n = 32$) (*Fig. IV-6a*) with a Fe/As ratio of ~ 860 . The difference between Fe/As ratio in diagenesis contribution and in ascorbate extract (230 vs. 860) could be explained by the presence of OM which slows down the *in situ* As adsorption onto iron oxyhydroxide (Redman et al., 2002). Such an hypothesis was established for lake sediments (molar POC/ $\{Fe\}$ ratio of 2.6 ± 0.3 , Couture et al., 2010). Indeed, the POC/ $\{Fe\}$ ratio in solid sediments of the stations 12 and 15 was respectively 6.5 ± 0.7 ($n = 29$) and 14.8 ± 3.7 ($n = 28$). This ternary complex formation was also evidenced by EXAFS spectroscopy (Mikutta and Kretzschmar, 2011). The impact of OM on As-HFO interaction is then conceivable.

Acid-extracted Fe and As amounts were correlated (R^2 0.84, $n = 44$), with a Fe/As ratio of ~ 1700 (*Fig. IV-6a*). While ascorbate extraction is only selective on poorly crystalline iron oxyhydroxides; acid solution (1-M HCl) dissolves HFO, crystalline iron oxyhydroxide, iron carbonate and amorphous iron sulfide (Larner et al., 2008; Paul et al., 2009). Yet, equal As concentrations were found for both extractants. These results indicated that As was mostly bound to HFO which diagenetic dissolution led to As mobilization in porewater.

Manganese oxides are also known to act upon As dynamics by adsorption and oxidation processes (e.g. Lenoble et al., 2004; Lafferty et al., 2011). In the studied area, Mn content remained low: the $\{Fe\}/\{Mn\}$ and $\{Mn\}/\{As\}$ ratios were respectively close to ~ 250 and ~ 6 . A similar study on the Berre lagoon (NW Mediterranean sea, France), where Mn was

more abundant in sediments ($\{Fe\}/\{Mn\} \sim 50$; $\{Mn\}/\{As\} \sim 25-50$), did not underscore an impact of Mn oxides on As dynamics (Rigaud et al., 2013). Mn contribution on As dynamics in the studied station was therefore probably negligible comparing to Fe cycling.

Concerning phosphate, the $\{Fe\}_{diag}/\{P\}_{diag}$ ratio was close to 15 and to the Fe/P ratio in acid extract of surface sediments (from the SWI to -10 cm, *Fig. IV-6b*), indicated that phosphate dynamics was also linked to iron. The acid-extracted phosphate ($38 \pm 6\%$ ($n = 48$) of $\{P\}$) was assumed to be detrital/authigenic minerals and carbonates-bounded (Anschutz et al., 2007), while acid-extracted Fe was constituted of HFO, FeS, some iron phyllosilicates and carbonates (Kostka and Luther, 1994). This close ratio implied that the phosphate dynamics, different to that of As, was not mainly controlled by HFO minerals.

IV-3.4. *Arsenic dynamic in sulfidic deep sediments*

In sulfidic deep sediments (beyond -15cm), As and Fe concentrations in ascorbate extracts were undetectable, confirming the absence of HFO in such anoxic sediments while Fe_{HCl} and As_{HCl} remained constant ($\sim 6.4\%$ and 1.7% of $\{Fe_T\}$ and $\{As_T\}$, respectively), much lower than in the subsurface As and Fe acid extracts.

At station 12, the speciation modeling with PHREEQC of the experimental results confirmed the formation of carbonates (calcite, all along the three cores) and iron sulfides (pyrite and troilite, mostly in deep sediments of stations 12 and 3) but not of arsenic sulfide (orpiment and realgar) (*Fig. IV-4*). Sorption processes onto non acid-extractible phases like clays, pyrite and POM would lead to an As removal in deep sediments at station 12 contrarily to the subsurface sediments (*Fig. IV-3 and 4*). However, in the periods where an important release of DOC was observed (June 2009, July 2012, November 2012, May 2013 to July 2013, *Fig. IV-3*), [As] showed higher concentration comparing to the rest of the year. The best correlation between [As] and DOC was observed in July 2009 (R^2 0.89). These periods corresponded to spring-early summer and autumn with higher biological activity (phytoplankton and bacteria, see section IV-3.2). Fluorescence measurements, as previously described (cf. part IV-3.2.), have revealed the contribution of humic and fulvic acids in DOM composition and the higher intensity of these components in the pre-cited periods. The seasonal variation of the organic matter nature can then impact on the As mobility. In fact, it has been demonstrated that As-DOM interactions, mainly As-humic acids, may enhance As mobility in natural environment (Wang and Mulligan, 2009) following different mechanisms

involving either direct interaction or a “cation bridge” (Buschmann et al., 2006; Sharma et al., 2010). Moreover, higher As and DOC in porewater were found in the same period as sulfide production, mostly in spring-summer 2013. A recent study (Hoffmann et al., 2012) has clearly evidenced the enhancement of arsenite sorption onto the natural organic matter by bisulfide reaction. The As dynamics in such sulfidic sediments must be submitted to a combination of these processes.

IV-3.5. *Simulation of dissolved/particulate element fractionation*

Based on an additive approach, a speciation/sorption modeling was performed using the Constant Capacitance Model (CCM, Goldberg et al., 2007) and PHREEQC. Accordingly to Sørensen et al. (2011), a conversion of the Surface Complexation Model (SCM), used in PHREEQC, to the CCM equivalent model was realized. More details concerning the sorption parameters of each sediment component are presented in the *Table IV-1* and in the Supporting Information (*Table B.2 and 3*).

Tableau IV-1: Adsorption parameters used for the dissolved/particulate arsenic fractionation modeling.

Binding phases	Specific surface (m ² g ⁻¹)	Specific sites	Density sites (μmol g ⁻¹)	Reference	Model type
Calcite	0.22	Strong sites	0.17	a, b	SCM, CCM
		Weak sites	1.64		
Clays	24.2		1.16	c, d	CCM
Iron	600	Amorphous hydroxide	2.59 10 ³	e, f	SCM
	41	sulfide	2.31 10 ²	g, h	SCM
POM			1.5 10 ³	i	CCM

References: a, Sørensen et al. (2008); b, Sørensen et al. (2011); c, Manning and Goldberg (1996); d, Manning and Goldberg (1997); e, Wilkie and Hering (1996); f, Dixit and Hering (2003); g, Bostick and Fendorf (2003); h, Wolthers et al. (2005); i, this study.

Considering the absence of available data describing the As-OM reactivity, and that the mechanistic formulation of a “cation bridge” requires a much more complex modeling without any experimental support, in the present study As-OM binding was described by a direct overall interaction, considering DOM and POM as possible ligands (*Tables B.2 and B.3*). Reactivity of DOM and POM were added in the database as fulvate and POM respectively, considering that OM is composed of 50% of carbon (Tipping, 2002) with a molar mass of 650 g mol⁻¹ (Wateq4f). Assuming that organic matter was fully reactive (Garnier et al., 2011), the DOM and POM site was close to 1.5meq g_{OM}⁻¹. Two calculations

were performed: without (model 1) or with (model 2) consideration of DOM and POM reactivity toward As. This reactivity was assumed to be the same toward both As^{III} and As^V species. By firstly assuming that DOM and POM have a similar affinity, the As-OM association constant was adjusted until the best fit of the measured [As] profiles was obtained, using for all the other parameters the defined values from literature (carrier phase density sites and reactivity, *Tables V.1, B.2 and B.3*) and measurements (carrier phase content, *Fig. B.1*).

For all the studied sediments, alkaline solution extracted the highest As amount (about 44±8 % (n = 48) of {As}, *Fig. B.3*), as previously demonstrated for soils and freshwater sediments (Beesley et al., 2010; Ho et al., 2012). Such fraction could correspond to the As adsorbed on different carrier phases in sediments, and was used as As input for PHREEQC simulation. The remaining As was attributed to residual As, not available for sorption. Concerning POM, about 16±5 % (n = 34) of the POC were extracted with alkaline solution (*Fig. B.3*). This fraction was assumed to be the reactive POM. {P_{NaOH}} extracts was low comparing to the acid extracts. It is conceivable that P was mainly distributed in detrital/authigenic phosphate minerals (40 % of {P_{Total}}) and by organic phosphorus (Anschutz et al., 2007). For the simulation, the SRP measured in porewater was then used as the input value for phosphate amount.

For each core, the error bias v on PHREEQC simulation of As dissolved/particulate fractionation was represented by the following equation:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \log([As]_{meas}^i) - \log([As]_{sim}^i) \right|}{n} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

where $[As]_{meas}^i$ and $[As]_{sim}^i$ are respectively the measured and simulated concentration of As in sediment ($\text{molL}^{-1}_{\text{sediment}}$); n is the number of sediment slices for each core.

Using the model 1, the simulated As profiles approximated the measured profiles by one magnitude order, comparing to the remobilizable arsenic content (*Fig. IV-8 a-c*). The best overall fit was obtained for the model 2 with a $\log K_{As-POM}$ value close to 3 (*Fig. IV-7a*). However, the individual best fit for each profile was obtained by adjusting individually the K_{As-POM} constant from 2 to 3.5 (*Fig. IV-7a*). It has been demonstrated (part 3.2.) that the fluorescent OM at station 15 was dominated by protein-like (*Fig. IV-5*) and not by humic-like. Such OM composition could explain the weaker reactivity toward As ($\log_{As-POM} \sim 2$).

Conversely, the dominance of humic-like material at station 12 appeared to be related to the stronger As-OM reactivity requested to correctly simulate the As depth profiles ($\log_{As-POM} \sim 3-3.5$). To improve the fitting quality, DOM and POM reactivity toward As were differentiated, allowing specific adjustment of the As-DOM binding strength (model 2bis).

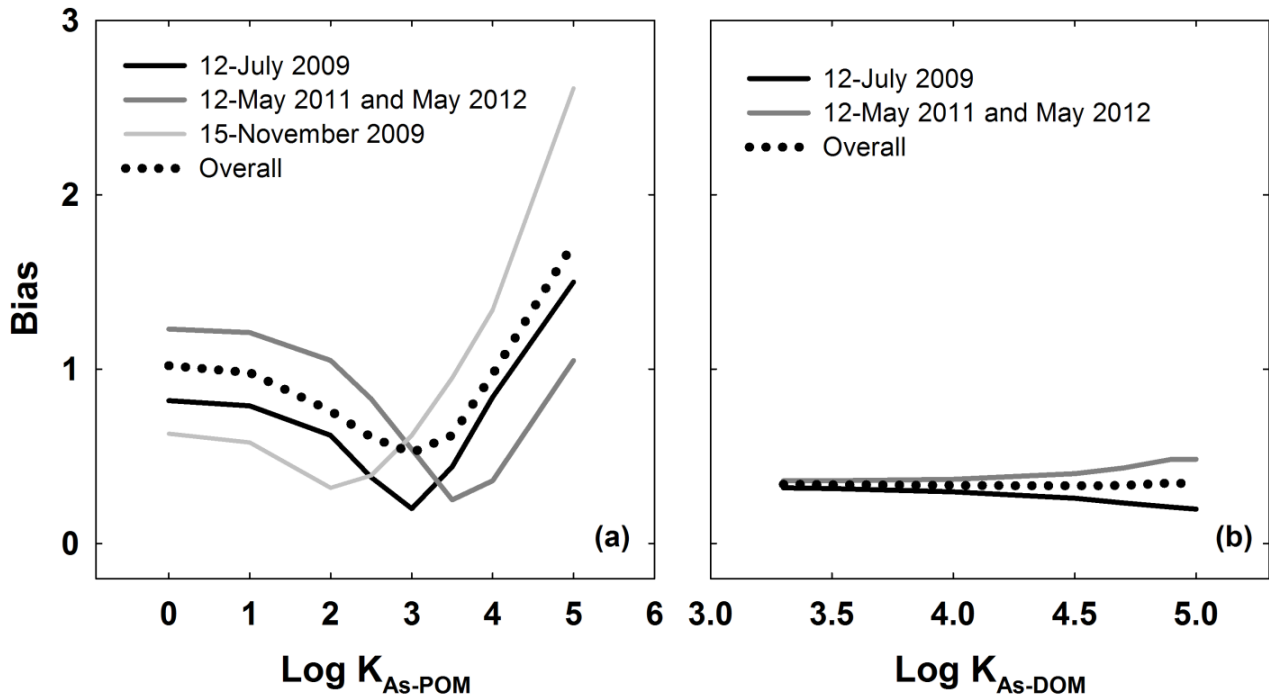


Figure IV-7: Optimization of the association constant of As-POM (a) and As-DOM (b) interactions.

To assess the link between DOM reactivity and DOM quality (fluorescence), a weighted mean of fluorescence ratio was calculated for each profile as follows:

$$R_w^{fluo} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_1^i + C_2^i}{C_3^i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{([As]_{meas}^i - [As]_{sim}^i)^2}} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

where $\frac{C_1^i + C_2^i}{C_3^i}$ is the fluorescence ratio between fulvic-humic (C1 + C2) and protein (C3).

Accordingly, the As-DOM reactivity ($\log K_{As-DOM}$) values were then adjusted to obtain optimal parameters representing the As-DOM reactivity (model 2bis), and seemed to be correlated with the R_w^{fluo} values. The obtained results (*Fig. IV-8, Table IV-2*) showed that the As profile in July 2009 at station 12 was more accurately simulated using a higher stability constant for DOM (4.7, in log) than for POM (3.2, in log).

Tableau IV-2: Optimized values of the association constants defining As-organic matter reactivity for the 3 models used to simulate the dissolved As profiles of station 12 in July 2009, May 2011, 2012 and station 15 in October 2009, with the corresponding weighted average of fluorescence ratio (R_w^{fluo}) value (results are shown in *Fig.IV-6a-c*). See text for more explanations

Model	Simulated profiles	$\log K_{As-POM}$	$\log K_{As-DOM}$	R_w^{fluo}
1	all			0.36
2	all	3.2	3.2	0.64
	St. 12 July 2009	3.2	4.7	2.15
2bis	St. 12 May 2011 and 2012	3.2	3.2	1.13
	St. 15 Oct. 2009	2	2	0.31

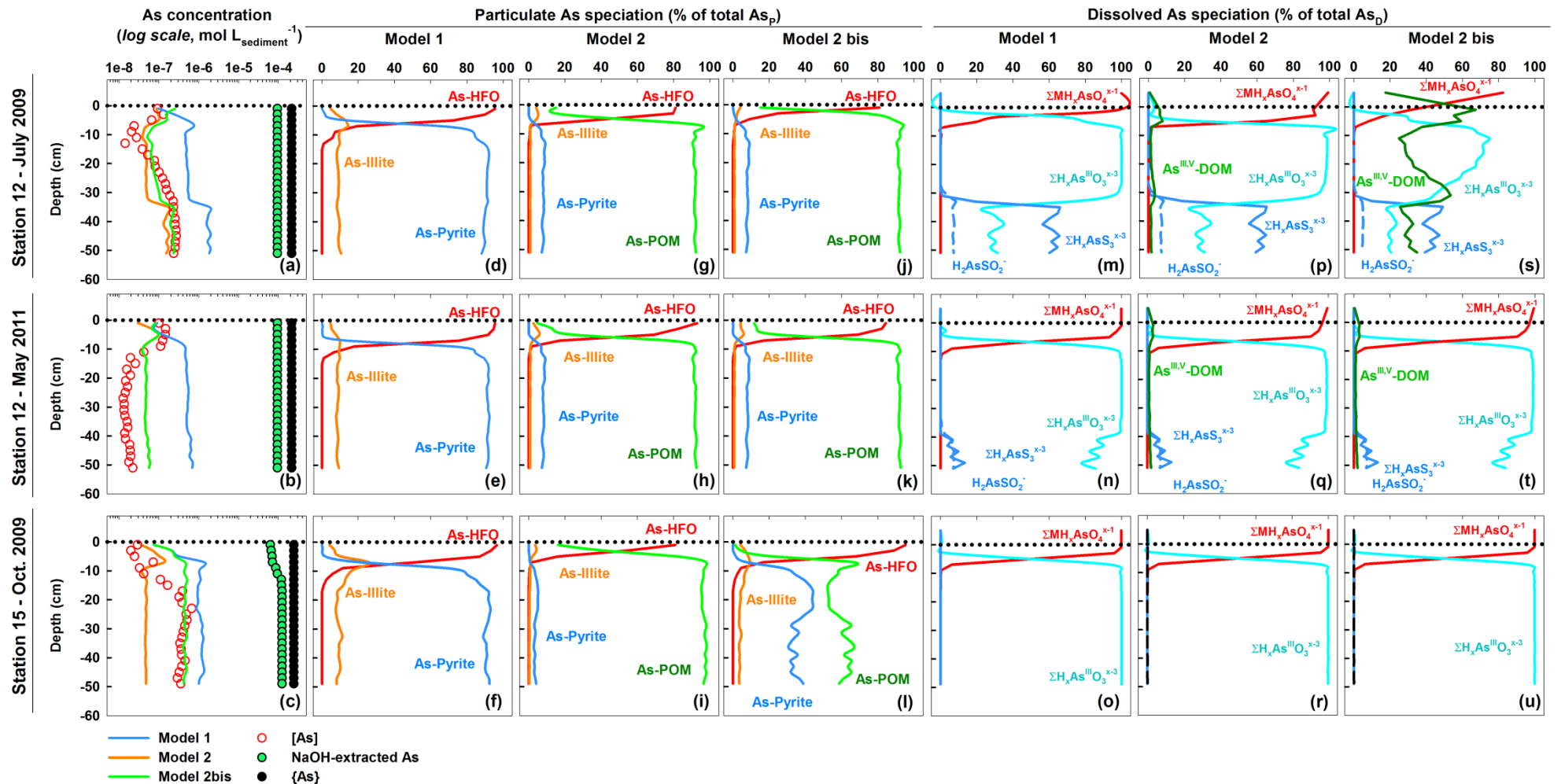


Figure IV-8: Simulation of the dissolved/particulate As fractionation (a-c) using the 3 defined models (lines) compared to the measured As profiles (open circle) at station 12 (July 2009 and May 2011) and station 15 (October 2009). Arsenic particulate (repartition onto different carrier phases, d-l) and dissolved speciation (m-u) obtained by the 3 models are presented as a function of depth. The sum of As^V-major cations complexes concentrations are symbolized by $\sum M_x AsO_4^{x-1}$ (M: major cations (Ca, Mg)). The sum of the different protonated oxyarsenite and thioarsenite species are symbolized by $\sum H_x AsO_3^{x-3}$ and $\sum H_x AsS_3^{x-3}$, respectively.

At the subsurface sediment layer, HFO appeared to be the main As adsorbent, according to the results previously detailed in the part 3.3. Indeed, the molar ratio of HFO sites quantity ($\text{HFO}_{\text{sites}}$) and of adsorbed As amount ($\text{As}_{\text{adsorbed}}$) in the first 15 cm was about 220 ($n = 22$) using the model 1, close to the $\{\text{Fe}\}_{\text{diag}}/\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ ratio of 210 (*Fig. IV-6a*). By implementing the OM reactivity toward As (models 2 and 2bis), the $\text{HFO}_{\text{sites}}/\text{As}_{\text{adsorbed}}$ ratio rose to 1800 ($n = 22$) due to As sorption onto POM. A similar increase was found for iron sulfide and clays minerals (major and minor As sorbents in anoxic sediments, respectively). This observation was consistent with the previously described hypothesis (Section IV-3.3) about the impact of OM on Fe-As interaction. The system could be also described by ternary interactions, as already demonstrated for As-Fe-OM colloids/complexes and As-OM-clays particles in natural environments (Sharma et al., 2010; Mikutta and Kretzschmar, 2011; Sharma and Kappler, 2011). Even probable, such ternary interactions have to be better characterized to allow their correct implementation in speciation codes. Concerning As linked to calcite, the corresponding amount was similar for the 3 models, representing only ~0.1-0.5 % of the total $\{\text{As}\}$ available for sorption. These results were conceivable to the low As^{III} -calcite affinity in anoxic sediments (Le Guern et al., 2003; Sørensen et al., 2008).

In term of dissolved speciation, the model 1 predicted the presence of As^{V} (through different protonated forms: HAsO_4^{2-} and HAsO_4^- and complexes with Mg^{2+} , Ca^{2+}), followed by the dominance of As^{III} species, accordingly to the $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$ speciation measurements (part 3.2.). Thioarsenic species were also revealed with a variable intensity. Their highest and lowest amounts were respectively predicted in July 2009 and May 2012 at station 12. Yet, no thioarsenic formation was predicted at station 15 (October 2009). Concerning the As-organic matter binding, the model 2bis showed that 40-60% of dissolved As was bound to DOM in July 2009 (station 12).

Despite the lack of consensus in the literature on the thioarsenic and organically-bound As species occurrence, as well as their respective thermodynamic stability, this study demonstrated that an additive model of main sedimentary carrier phases, correctly implemented with As-OM interactions, can be successfully used to assess As dynamics in suboxic and anoxic sediments, at least for coastal areas.

IV-4. Conclusions

This study deeply investigated As dynamic in sediments of coastal areas, by coupling experimental and modeling/simulation approaches. Strong As adsorption onto iron minerals (oxyhydroxides and sulfides) was confirmed to be the governing factor. Accordingly, different diagenetic reactions involving these phases appeared to be key parameters resulting in the release/removal of As to/from porewater. The variation in diagenetic reactivity seemed to be linked to seawater physical-chemical and biological parameters, which are season-dependent. Additionally, natural organic matter could have an impact on the binary interactions between As and inorganic minerals. Even if the mechanism of the As-OM interactions remains unclear, it was the object of the present study to demonstrate their effectiveness and to characterize them by binding parameters usable in speciation codes. Fluorescence measurements were proven to be a convenient proxy of OM quality variation in sediments, and a suitable indicator of OM reactivity toward As. After identification and quantification of the main carrier phases and the gathering of their respective reactivities toward elements of interest, thermodynamic calculations can be performed either to simulate the As dissolved/particulate fractionation into the sediment matrix or to evaluate its main forms in porewater and solid fractions. When correctly parameterized, the As-OM interactions appeared to be one of the key factors to accurately predict As dynamics. Further studies have to be carried out to better understand the main parameters (pH, competing elements, biological processes, etc) and OM characteristics which could further control the As-OM binding intensity. This association should be further studied to be implemented in databases and speciation codes. The dynamics of different diagenesis-sensitive elements were also demonstrated to be season-dependent. A seasonal monitoring with higher resolution is also recommended to better apprehend the contaminant, nutrient and organic matter dynamics in such environments.

IV-5. *Bilan du chapitre*

Ce travail a porté sur une analyse physico-chimique fine de la fraction dissoute des sédiments et de la distribution solide des éléments qui a permis d'alimenter des outils de modélisation adéquats dans le but de décrire le fonctionnement du système. Les résultats obtenus ont permis de mieux comprendre les principaux processus contrôlant la mobilité et le transfert de l'arsenic dans des sédiments côtiers, processus fortement reliés aux activités diagénétiques. Si la dynamique de l'As dans les sédiments de surface semble être totalement contrôlée par celle de Fe ; dans les sédiments profonds les interactions avec les sulfures et la matière organique dissoute semblent être responsables de la remobilisation d'As. Des études complémentaires devront pour autant être poursuivies, notamment pour mieux caractériser la nature et les mécanismes de ces interactions, afin d'implémenter correctement les modèles de spéciation chimique. De même, le fitting des profils verticaux par le logiciel PROFILE n'est pas limité au calcul des taux de réactions mais ce modèle peut également fournir des flux calculés à l'interface en appliquant la 1^{ère} loi de Fick sur le profil généré. Cependant, cette approche risque de surestimer la valeur du flux diffusif en négligeant la réadsorption d'As ou de P sur des oxydes de Fe/Mn présents à l'interface, soit ceux qui n'ont pas été réduits par les processus diagénétiques, soit ceux néoformés à la rencontre du flux diffusif ascendant de Fe^{2+}/Mn^{2+} avec le flux descendant d' O_2 (Chapitre I). C'est la raison pour laquelle cet aspect n'a pas été discuté lors de ce chapitre. Il nécessite des outils adaptés (chambre benthique, utilisation de dispositifs de prélèvement ou d'échantillonnage passif avec une plus grande résolution verticale: Peepers, DGT, DET, ...), utilisés en parallèle pour calibrer et vérifier cette approche. En outre, si les calculs thermodynamiques sont largement utilisés par les géochimistes, l'approche appliquée dans ce chapitre est originale car elle a consisté à modéliser la distribution d'As dans un système naturel composé d'un maximal de phases porteuses solides en prenant en compte les compétiteurs et complexants dans la fraction dissoute. Malgré un effort de concaténation des réactions issues de la littérature, la complexité du système n'a cependant pas pu être simulée dans toute sa globalité. Par exemple, les interactions ternaires (ex. As-Fe-MO) ont récemment été proposées mais n'ont jamais été prises en compte par des outils de modélisation, à cause d'un défaut de connaissance du mécanisme réactionnel et d'un manque de données expérimentales (ex. isothermes de sorption en présence de "compétiteur"). Cependant, des outils de spectroscopie de haut niveau (EXAFS, XANES) pourraient être appliqués afin de fournir des compléments analytiques à

l'approche de modélisation appliquée, en étudiant la distribution solide d'As et en renseignant notamment sur ses atomes voisins et sa spéciation.

La chimie environnementale de l'As, un métalloïde existant en étroite liaison avec l'oxygène ou le soufre pour former des espèces oxyarsenic ou thioarsenic, est très différente de celle des métaux, notamment des métaux divalents. En se basant sur les connaissances acquises au cours des chapitres III et IV, et sur les outils analytiques et de modélisation utilisés, le chapitre suivant va porter sur l'étude de la mobilité sédimentaire des métaux traces afin de tenter d'identifier les principaux descripteurs contrôlant leur dynamique.

CHAPITRE V : DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DES METAUX

A la suite des chapitres précédents présentant l'étude de la dynamique sédimentaire de la matière organique et de l'arsenic, ce chapitre est dédié à l'étude de la mobilité des éléments métalliques, notamment Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn, en relation avec les transformations des phases porteuses (cycle de Mn, Fe et S) mais aussi en prenant en compte l'interaction avec la matière organique. S'appuyant d'une part sur la banque d'échantillons collectés dans le cadre du programme CARTOCHIM et de la thèse d'Erwan Tessier (i.e. cartographie de surface, carottes d'interface), d'autre part sur les nouveaux prélèvements réalisés dans le cadre de cette thèse (i.e. suivi saisonnier au point 12 et prélèvements en d'autres points de la Rade) et enfin sur l'utilisation d'outils analytiques plus performants (ex. HR ICP/MS) et d'approches expérimentales complémentaires (ex. extractions sélectives), une première étape a consisté à évaluer la distribution et les stocks de nouveaux contaminants (ex. Ag, Cd, Co). Puis un traitement statistique multivarié (Analyse en Composantes Principales) sur l'ensemble des données (teneurs totales en 26 éléments dans 130 échantillons et 192 fractions d'extraction sélective générant des matrices de 4300 et 4600 croisements de données) a été réalisé pour classer les éléments et les sédiments par groupes ayant des similitudes. L'étude de la dynamique sédimentaire des métaux traces a été réalisée à l'aide du suivi des variations spatiales et temporelles de leurs concentrations dans les eaux interstitielles, en lien avec leur distribution dans la fraction solide (extraction séquentielle). Enfin, le logiciel PHREEQC a été utilisé pour évaluer la spéciation chimique de deux métaux traces particuliers, Cu et Pb, en étudiant plus précisément l'influence des sulfures et de la matière organique. Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication soumise en juillet 2014 au journal *Marine Pollution Bulletin*:

Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: insight on the effect of manganese and iron (oxy)hydroxides, sulphide and organic matter

Duc Huy Dang¹, Véronique Lenoble¹, Gaël Durrieu¹, Dario Omanović², Jean-Ulrich Mullo³, Stéphane Mounier¹, Cédric Garnier¹

¹ Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France

² Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

³ LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France



MARINE POLLUTION BULLETIN

The International Journal for Marine Environmental Scientists, Engineers, Administrators, Politicians and Lawyers

V-1. *Introduction*

The intense development of anthropogenic activities during the last century has negatively impacted all environmental compartments, by significant pollution of some ecosystems (Callender, 2003). On a global view, the continental run-off are discharged to the sea from rivers and the processes occurring in the mixing area (estuary, coastal zone) have a critical role on the behaviour and fate of pollutants (Elbaz-poulichet, 2005). Among the anthropogenic contaminants, trace elements constitute a serious concern in natural environment. In aquatic systems, trace metals are distributed between different forms: particulate, colloidal and dissolved, which will further determine their reactivity, toxicity and availability toward biota (Callender, 2003). The ubiquity and reactivity of particles components (Fe and Mn (oxi)hydroxides, clays, organic matter, sulphide, carbonate, ...) turn them efficient scavengers of pollutants (Kostka and Luther, 1994; Lenoble et al., 2002; Dixit and Hering, 2003; Ponthieu et al., 2006) by different mechanisms (specific and non-specific sorption, co-precipitation...). Particles settling to sediments seabed turns this compartment as an important sink for trace metals but also a potential source of pollution for the surrounding ecosystem through diffusive processes or sediment resuspension events (Saulnier and Mucci, 2000; Rigaud et al., 2013; Oursel et al., 2014; Superville et al., 2014).

Trace metals behaviour in natural system is dependent on environmental conditions which in turn influence chemical speciation and reactivity toward carrier phases (Bruland and Lohan, 2003). In sediments, different biogeochemical processes, influenced by early diagenesis (sorption, precipitation, dissolution, advection, diffusion, bioirrigation, bioturbation...), control trace metals mobility. The organic matter (OM), being the driving force of early diagenesis (Rullkötter, 2002), is known to strongly impact chemical speciation of trace metals by complexation mechanism (Luther III et al., 2001; Louis et al., 2009a; Dang et al., 2014). Under the sediment-water interface (SWI), the control of trace elements mobility by Mn and Fe was demonstrated: the reductive dissolution of Mn and Fe oxides leads to the remobilisation of initially-bound trace elements which further can be readsorbed onto (or co-precipitated with) newly-formed Mn and Fe mineral phases (e.g. carbonates, sulphides) (Gao et al., 2006, 2009; Scholz and Neumann, 2007; Rigaud et al., 2013). The increase of dissolved trace elements below SWI is also attributed to OM mineralization (Naylor et al., 2004; Scholz and Neumann, 2007; Tankere-Muller et al., 2007), releasing complexed (or incorporated) trace elements. In sulphidic sediments, the high affinity of sulphide toward metals results in

the formation of dissolved metal-sulphide complexes and (co)precipitation of sulphide minerals (Motelica-Heino et al., 2003; Naylor et al., 2004; Alvarez-Iglesias and Rubio, 2008). However, in such sediments layer, the dissolved OM (DOM) could also have an important role in the partitioning of trace elements (Wang and Tessier, 2009; Charriau et al., 2011; Rigaud et al., 2013). All these processes, mostly governed by bacterial activities (Alperin et al., 1994; Jørgensen, 2006) but also by sediments composition and trace metals availability, ultimately control their mobility in sediments and their potential remobilization to the surrounding environment, possibly conducting the polluted sediments to become significant sources of contaminants. The understanding of such mechanisms, requiring an integrated approach coupling field, experimental and modelling tools, can benefit from the study of peculiar areas presenting both strong multi-contamination and large gradient of pollutants contents. Toulon Bay (NW Mediterranean) offers these specificities as its sediments are hugely polluted by metals (Tessier et al., 2011), metalloids (Cossa et al., 2014; Dang et al., 2014), organometallics (Pouget et al., 2014) or even organic contaminants (PAH and PCB, unpublished data) due to historic (2nd World War, French fleet sinking) but also more recent activities (Navy, nautical traffic, raw sewage of urban area, industries). In such context, trace metals sedimentary dynamic was deeply investigated by an experimental/modelling approach. Sediment cores were collected on a seasonal time basis to study the variability of dissolved trace metals depth profiles in relation to main diagenesis tracers. Solid sediments fractions were analysed by selective chemical extractions to better assess trace metals distribution, followed by PHREEQC modelling of their chemical speciation.

V-2. Complement of description for the PHREEQC modeling used

PHREEQC and its Minteq database (version 2.18.3, Parkhurst and Appelo, 1999) were used to calculate the chemical speciation of major and trace elements. Additional reactions between metals and sulphide species, as well as mineral precipitation, were implemented in the database (*Table C.1*). Due to the lack of relevant database specifically characterizing the trace metals interactions with sedimentary dissolved organic matter (DOM), literature values of binding parameters (conditional stability constant, site concentration/density) for coastal/marine dissolved organic matter were used for speciation calculations for two relevant metals (*Table V-1*).

In order to explore the influence of sulphide and DOM on metals (Pb and Cu) behaviour (complexation and/or precipitation), modelling of chemical speciation using

PHREEQC was performed under different parameters: setting Pb and Cu concentrations to 10 and 20nM (i.e. close to the average measured ones) and independently varying the concentrations of dissolved sulphide (0 to 1600 μM) and OM (0 to 50 $\text{mg}_C \text{ L}^{-1}$) within the ranges observed in the dataset (350 porewater samples). DOM binding site density was fixed to 1.72 meq mol_C^{-1} as evaluated from Toulon Bay water column (Louis et al., 2009b). According to the large range of variation of metals-DOM complexation stability constants ($\log K_{M-OM}$) observed in the literature (e.g. from 7.8 to 15 for Cu, *Table V-1*), PHREEQC calculations were iteratively repeated increasing $\log K_{M-OM}$ from 10 to 16. The other input parameters were: pH, E_h (pE), majors ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Cl^- , TS, Br^- , F^- , TCO_2 (DIC)), and minor/trace elements either measured or calculated from the Dittmar law according to the salinity (Millero et al., 2008). The elemental dissolved speciation and saturation indexes (SI) of the mineral phases were firstly calculated. Precipitation or dissolution can occur if the saturation indexes are positive or negative, respectively (when SI is positive, the solution is supersaturated and precipitation may take place if kinetically favourable, when SI is negative, the solution is undersaturated and the solid should dissolve if present). In a second step, dissolution/precipitation processes were then simulated, by allowing mineral precipitation when the mineral SI increased above 1.0 (with EQUILIBRIUM_PHASE module of PHREEQC, by authorizing only precipitation process but not dissolution). All Cu and Pb minerals were considered in the model. PHREEQC outputs correspond to the total dissolved elements concentration, their chemical speciation and the concentration of precipitated minerals.

Throughout the following text, for an element ‘X’, $\{X_Y\}$ and X_Y correspond to the solid content and extracted percentage (with Y= total, asc (ascorbate), HCl, NaOH), respectively, while $[X]$ corresponds to water concentration.

V-3. *Results and discussion*

V-3.1. *Total contents of trace elements in sediments*

A mapping of the total concentration of As, Cu, Hg, Pb and Zn in the surface sediments (0-5 cm), as well as the depth profiles of Al, As, Cu, Hg, Pb and Zn at station 12 were already presented by Tessier et al. (2011). Depth profiles of As, Fe, Al, Mn at station 3B, 12 and 15 were shown in Dang et al. (2014). These results showed a high level of heavy metals in sediments with a maximum contamination in surface sediments at 10-12 cm below

the SWI. This increase is especially expressed at station 12. According to the average sedimentation rate (dating by ^{210}Pb), contamination maximum was ascribed to the activities in the harbour during 2nd World War (Tessier et al., 2011). Due to its greater detection limit, new analysis of all these sediments samples by HR-ICP/MS allowed documenting the levels of 26 elements (Al, Ag, As, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Cu, Cd, Co, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn). For instance, obtained Ag surface (0-5cm) distribution is depicted in *Fig. V-1*, showing a significant pollution in the northern part of the small bay and a large range of variation (0.06 to $3.79 \mu\text{g g}^{-1}$), as already observed for most of the studied trace metals, metalloids and organometallics (Tessier et al., 2011; Pougnet et al., 2014).

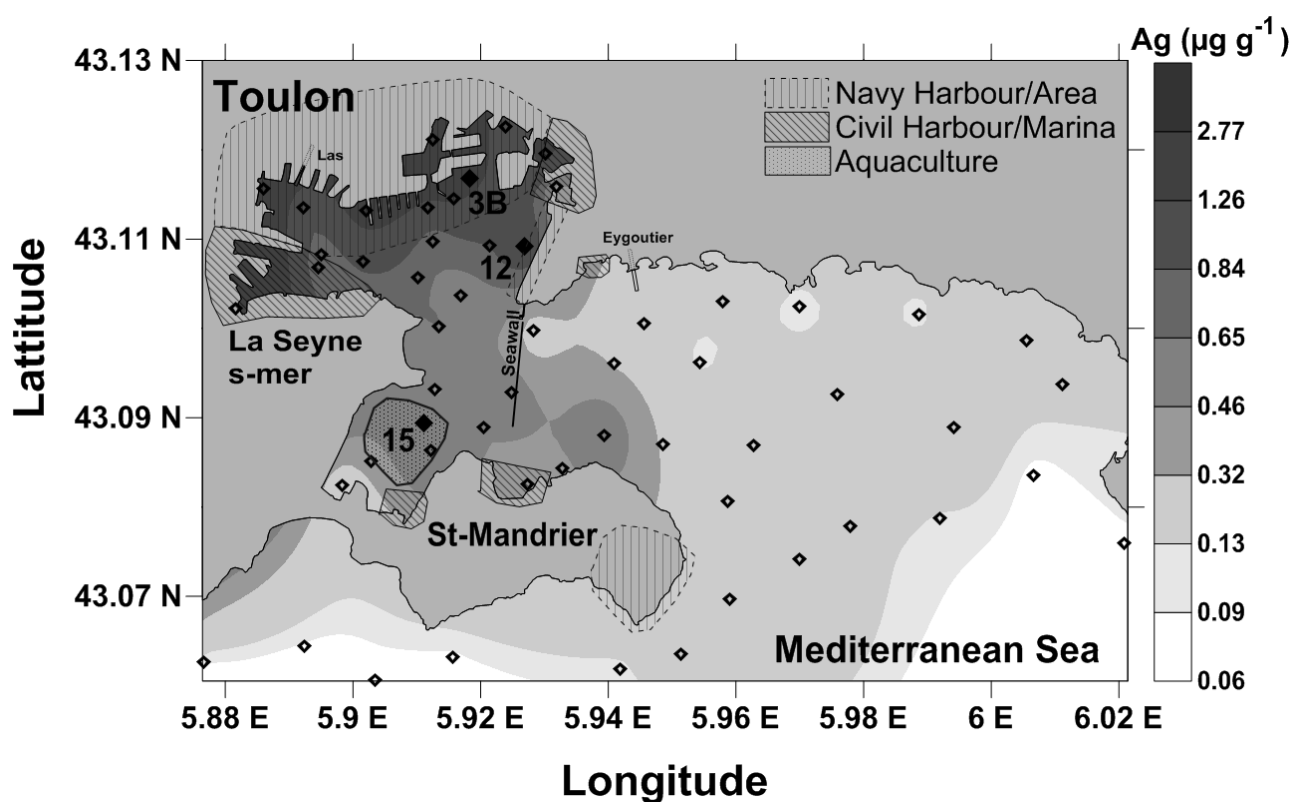


Figure V-1: Map of the studied site with the main anthropogenic activities and location of the sampled surface (0-5 cm) sediments (open diamonds) and interface sediment cores (black diamonds). The mapping of the Ag content in surface sediments at 54 stations is represented.

Gathering all these results (130 sediments samples with 33 chemical variables: content of particulate inorganic/organic carbon and of 31 elements, analyzed by ICP-MS for trace and minor elements, FRX (Tessier et al., 2011) for major elements, CV-AFS for Hg (Tessier et al., 2011)), a principal component analysis (PCA) was applied in order to examine the correlations between elements and similarities between sampling points. PCA treatment was performed using Matlab algorithm. Three principal components (PC1, PC2 and PC3) were able to explain 44.36, 26.06 and 8.74% of the dataset variance, respectively (*Fig. V-2*). The

correlation circle along the two main PCs and the correlation sphere along the three PCs are shown in *Fig. C.1* and *Fig. V-2*, respectively. Within 33 elements (*Fig. V-2a*, *Fig. C.1a*), three main groups were clearly identified: (i) the "marine-originated" elements (Ca, particulate inorganic carbon (PIC)), which were in anti-correlation with (ii) the "terrigenous" elements, mainly representing clay-component elements (Al, K, Fe, Rb...) and (iii) "contaminants", i.e. elements mostly having anthropogenic origins: Ag, Ba, Bi, Cd, Cu, Hg, P, Pb, Sb, Sn, Ti and Zn.. Other elements including Mo, Co, Ni were close to the second group, meaning that their origin was mostly natural from terrigenous inputs. Such results confirm the multi-contamination status of the Toulon Bay. Other elements as As, Cr, Mn did not show a clear correlation but their position was between the anthropogenic and terrigenous group, probably due to their mixed origins and a moderate anthropogenic contamination when compared to the background level (Dang et al., 2014). The *Fig. V-2b* represents the similarities between samples, plotted with the main PCA elements axes. Three main behaviours were identified. (i) The large bay surface sediments which are distributed along with the "marine" elements. (ii) The small bay surface sediments followed the "contaminants" group tendency, despite a smaller dataset. Surface (0-10cm) sediments from station 12 and 15 and sediments from the whole core of station 3B were in this zone of PCA, confirming, for this last station, the past reworking which deepened the contamination all down the core (Dang et al., 2014). And finally, (iii) the deepest sediments (>10cm) from station 12 shifted along the Al axis (i.e. terrigenous material) while station-15 sediments were on the U axis. As a consequence, deep sediments from these 2 sites can be considered as local background.

Among the elements behaving like contaminants, it seemed quite surprising to find Ba and P. However, both elements present significant surface enrichment (data not shown). To distinguish natural from anthropogenic origin, normalization to an element representative of fine particles (e.g. clay compounds) is usually performed (von Breyman et al., 1992; McManus and Berelson, 1998). Al was shown to satisfactorily account for conservative element (Tessier et al., 2011). Therefore, Ba and P variations over Al contents in the various studied sediments could be informative (*Fig. C.2a*). Despite slight variability, deep sediments from stations 12 and 15 presented stable and low Ba/Al and P/Al average ratio of $\sim 2.7 \times 10^{-3} \pm 0.3 \times 10^{-3}$ and $7.6 \times 10^{-3} \pm 0.6 \times 10^{-3}$ (n=47), respectively. These values can then be considered as that of the background. Oppositely, most of the surface sediments from Toulon Bay, surface layer (0-10 cm) of stations 12 and 15 and the whole core of station 3B depicted much higher ratio, which validated the hypothesis of additional anthropogenic sources. From the Ba/Al and

P/Al background ratio it was possible to evaluate the corresponding anthropogenic Ba and P fractions, according to the following equation:

$$X_{anthropogenic} = X_{total} - \left(Al_{total} \times \left(\frac{X}{Al} \right)_{background} \right)$$

The calculated values of anthropogenic Ba and P fractions appeared to be significantly correlated (R^2 0.61, $n=130$) one to the other, but also with pollutants such as Cu (*Fig. C.2b*), Zn or Sn (data not shown). Such results a priori confirmed the hypothesis of a non-negligible anthropogenic source, especially in the small bay. A possible origin could be their use in antifouling paints (Turner, 2010; Oikonomou et al., 2012) and warfare (Ashley et al., 2011; Certini et al., 2013), jointly to other elements such as Cu, Zn and Sn, especially in a military shipyard (Pouget et al., 2014). However, other sources cannot be excluded as well, such as urban effluents for P (Anschutz et al., 2007).

To better illustrate spatial and vertical variability of trace metals distribution, depth profiles of total Mn, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn at stations 3B, 12 and 15 are shown in *Fig. V-3*. As previously mentioned, station 3B sediments presented high contaminants levels down to 30 cm ($\sim 1.5 \mu\text{g}_{\text{Ag}} \text{g}^{-1}$, $\sim 1 \mu\text{g}_{\text{Cd}} \text{g}^{-1}$, $\sim 200 \mu\text{g}_{\text{Cu}} \text{g}^{-1}$, $\sim 200 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{g}^{-1}$, $\sim 450 \mu\text{g}_{\text{Zn}} \text{g}^{-1}$), corresponding to an unrealistic period of time if considering a stable sedimentation rate estimated around 0.2 cm yr^{-1} for the small bay (Tessier et al., 2011). Such disrupted profiles most probably originates from sediments reworking as this area was subjected to numerous activities (e.g. rising of navy ship wrecks). As already observed by Tessier et al. (2011), depth profiles of Cu, Hg, Pb and Zn at station 12 presented strong peak of contamination at -11cm, also noticeable for Ag and Cd (*Fig. V-3*) but also Sn and butyl-Sn compounds (Pouget et al., 2014). Contrarily, Co and Ni contents at stations 3B and 12 were stable all down the cores ($6-10 \mu\text{g}_{\text{Co}} \text{g}^{-1}$ and $25-40 \mu\text{g}_{\text{Ni}} \text{g}^{-1}$). At station 15, contents of Ag, Cu, Pb and Zn decreased from the SWI to the deep sediment, as observed for Hg (Tessier et al., 2011), Sn and butyl-Sn compounds (Pouget et al., 2014). Inverse trend was observed for Cd, Co and Ni, in accordance to Al depth variation (data not shown), their contents being closed to the local background levels.

Table V-2 summarized the trace elements stock evaluation and the surface-weighted average (SWA) in surface sediments (0-5 cm) for Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (Tessier et al., 2011) and Ag, Co. Details about calculation method was presented in Tessier et al. (2011). These results confirmed the huge stock of pollutants in the Toulon Bay sediments.

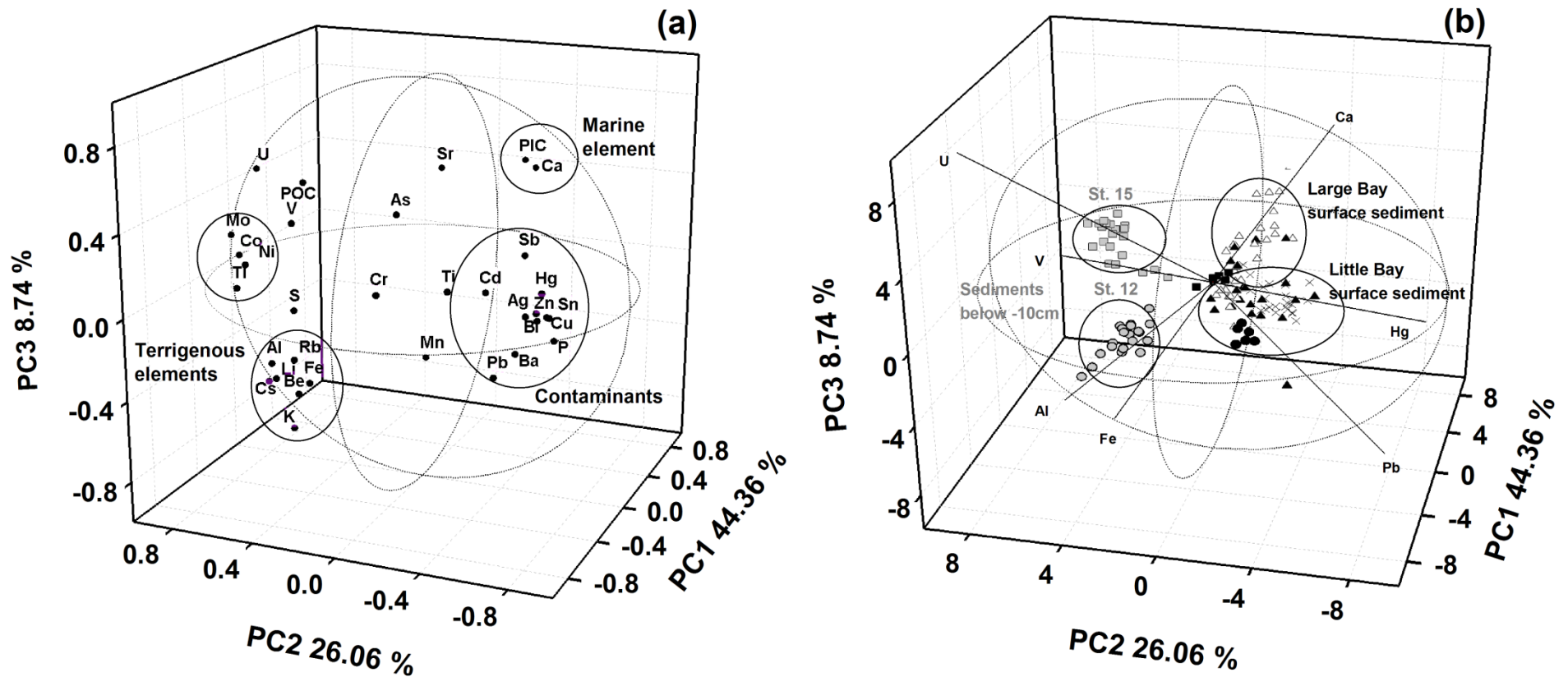


Figure V-2: 3D-representation of the three principal components (PC) obtained by PCA treatment of the dataset for (a) the 33 elements and (b) the 130 sediment samples. The dotted circles represented the correlation sphere and the full line circles gathered similar (a) elements and (b) samples. On the right figure, cross, circles, square symbols represented sediments cores of stations 3B, 12 and 15, respectively. Grey and black symbols (circle and square) represent sediments below -10 cm and sediments from SWI to -10 cm layer, respectively. Surface sediments (54 stations, 0-5 cm) from the small and large parts of the Toulon Bay are depicted by black and open triangles, respectively.

Tableau V-1: Summary of complexation parameters (apparent constants and binding site concentrations) for trace metals-organic matter interactions in seawater.

Cu		Pb		Technique	Area	Reference
log K	[binding site] (nM)	log K	[binding site] (nM)			
11.8 and 13.8	21 and 7			Ligand exchange, EDTA	North Western Pacific	(Hirose et al., 1982)
12.2 and 10.2	11 and 33			CSV, ligand competition	North Atlantic	(Berg, 1984a)
10-10.4	58-146			MnO ₂ adsorption	Irish Sea	(Berg, 1984b)
13.03-14.8	3 - 14.4			CSV, ligand competition	Mediterranean sea	(Lucia et al., 1994)
12.2-13.1	3 - 8			CSV, ligand competition	Atlantic	(Lucia et al., 1994)
7.8-8.21	50 - 82			DPASV	North Atlantic	(Kramer, 1986)
12.44	20.7			CSV	North Atlantic	(Leal and Berg, 1998)
9.90	1.72 meq mol _c ⁻¹			DPASV	Toulon Bay	(Louis et al., 2009b)
11.2-13 and 8.8-10	6-7.1 and 16-138			DPASV	Krka river estuary	(Louis et al., 2009a)
7.86	200	8.04	35	DPASV	Adriatic Sea	(Plavšić et al., 1982)
		9.70	0.2 - 0.5	DPASV	North Pacific	(Capodaglio et al., 1990)

V-3.2. *Selective extractions*

Results obtained from the 3 selective chemical extractions (ascorbate, acid and alkaline solution) performed on sediments from stations 3B, 12 and 15 are depicted on *Fig. V-3*. PCA treatment was applied on all these results (i.e. 192 extracts with 24 chemical variables), expressed in percent of total element content in order to identify similarities in terms of chemical behaviour/distribution rather than total content. PCA results explained 81.0% of the dataset variance (*Fig. C.3*). From this PCA analysis, elements can be gathered in two main groups, showing similar behaviours: (i) clay component and metals (Fe, Al, Li, ... and Bi, Cu, Cr, Pb, Sn, Zn) and (ii) oxyanions (As, Mo, Sb). In the following part, only the variability of trace metals (Mn, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn, *Fig. V-3*) will be discussed. For each element, results from stations 12 and 15 depth profiles showed very similar variations of extracted fractions, either in trend or amplitude (*Fig. V-3*).

Tableau V-2: Contents range, surface-weighted average (SWA), total and “bioavailable” (1M-HCl extracted) stock of Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn within the surface sediments (0-5 cm) of the Toulon Bay.

Surface sediment (0-5 cm) (n = 54)	Ag	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Variation range ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.06-2.77	0.07-1.69	1.9-10	5.6-722	5.1-40.3	14-466	27-1416
SWA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.31	0.15*	5.55	59.9*	20*	73.3*	113.8*
Total trace element stock (ton)	1.07	0.60	7.2	88*	27	100*	156*
1M-HCl extraction percentage efficiency (r^2)	23 (0.94)	56 (0.97)		39 (0.96)	25 (0.42)	60 (0.94)	48 (0.98)
1M-HCl trace element stock (ton)	0.25	0.33		34	6.7	60	74

* Tessier et al. (2011)

The ascorbate solution selectively dissolves some Fe/Mn (oxy)hydroxides and extracts bound elements (Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2013). In surface sediments (0-2cm), ascorbate-extractible fraction ranged between 0.11 and 4.8% with the following order: $\text{Cu}_{\text{asc}} \approx \text{Ag}_{\text{asc}} < \text{Cd}_{\text{asc}} \approx \text{Pb}_{\text{asc}} < \text{Co}_{\text{asc}} < \text{Ni}_{\text{asc}} < \text{Mn}_{\text{asc}} \approx \text{Zn}_{\text{asc}}$. Then, in the 0-10cm layer, this fraction decreased more or less intensely for Ag, Co, Cu, Ni, Pb and Zn to reach stable levels in the 10-15 cm layer, except for Ag, Co and Ni which substantially re-increased. Such surface decrease was coherent with the one encountered for Mn (*Fig. V-3*) and Fe (Dang et al., 2014),

underlying the interactions between trace elements and these carrier phases (Gendron et al., 1986; Gao et al., 2009; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014). Oppositely, Cd_{asc} extracted fraction showed a continuous increase from SWI to -15cm, a behaviour previously observed (Gendron et al., 1986).

Except Fe (Dang et al., 2014), Mn and Ag, all the trace elements were significantly extracted by alkaline solution (pH~13), especially in the deepest layer (15-50cm), i.e. in the sulphidic zone (Dang et al., 2014), with maximal values ranging from 0.17 to 47 % in the following order: $Pb_{NaOH} < Co_{NaOH} \approx Ni_{NaOH} < Cu_{NaOH} \approx Zn_{NaOH} < Cd_{NaOH}$. Higher extractible amount of metals at alkaline pH was attributed to the formation of stable and soluble complexes with hydroxyde and dissolved organic matter or due to the dissolution of sulphide phase (Cappuyns and Swennen, 2008; Ho et al., 2012). The highest alkaline-extracted fraction of Cd associated with an increasing trend (like Cd_{asc}) was assumed to issued from the control of organic matter on the biogeochemistry of Cd (Gendron et al., 1986). These authors have explained the increasing trend of hydroxylamine/acetic acid-extractable Cd fraction with sediment depth by the Cd mobilization in porewater due to the mineralization of freshly deposited organic matter and then the trapping of downward Cd flux in solid fraction.

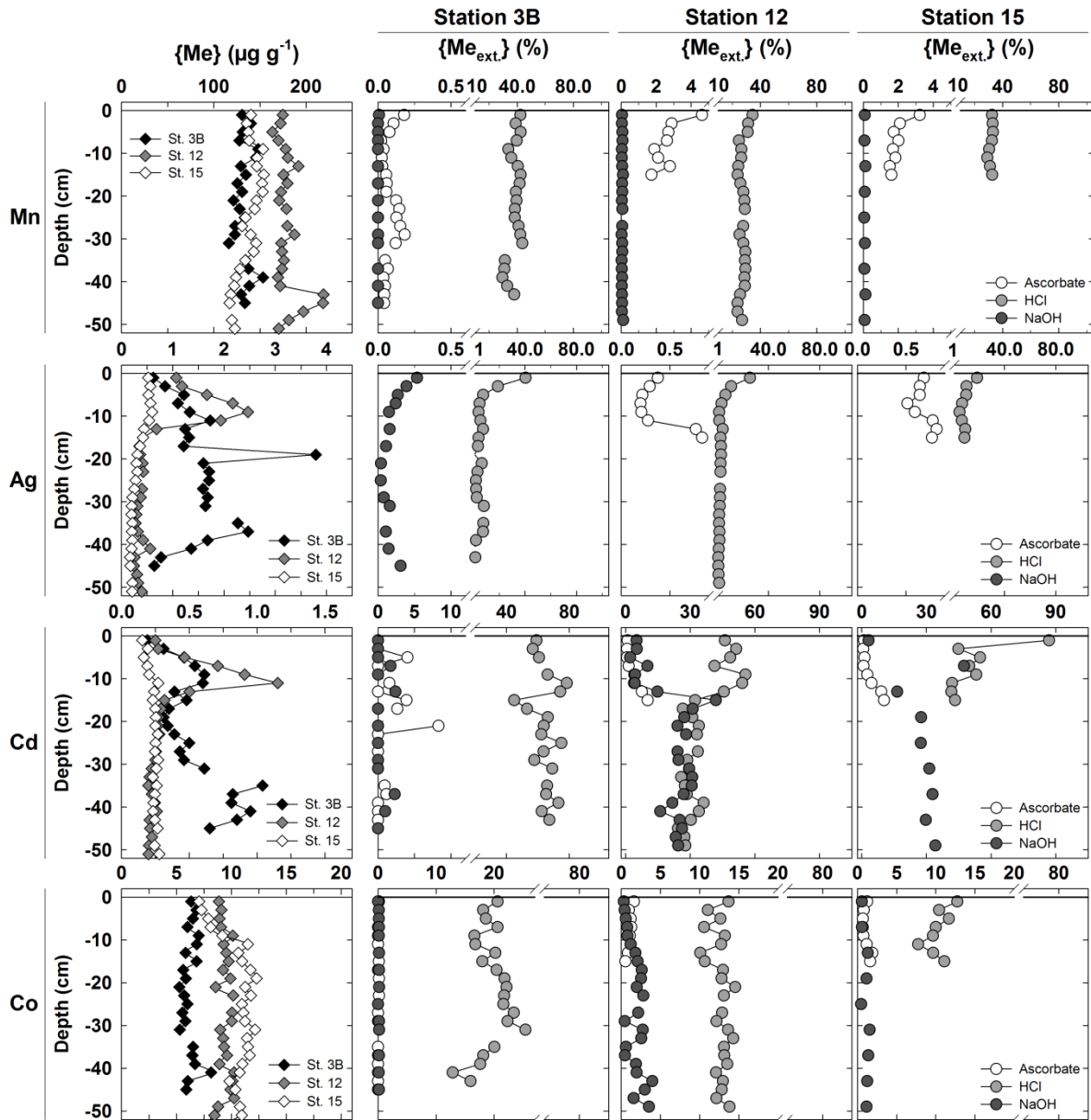


Figure V-3 : Total content (left) and selectively-extracted fraction (ascorbate, acid and alkaline: represented by open, grey and dark grey circle, respectively) of Mn, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in the interface sediments core at stations 3B, 12 and 15.

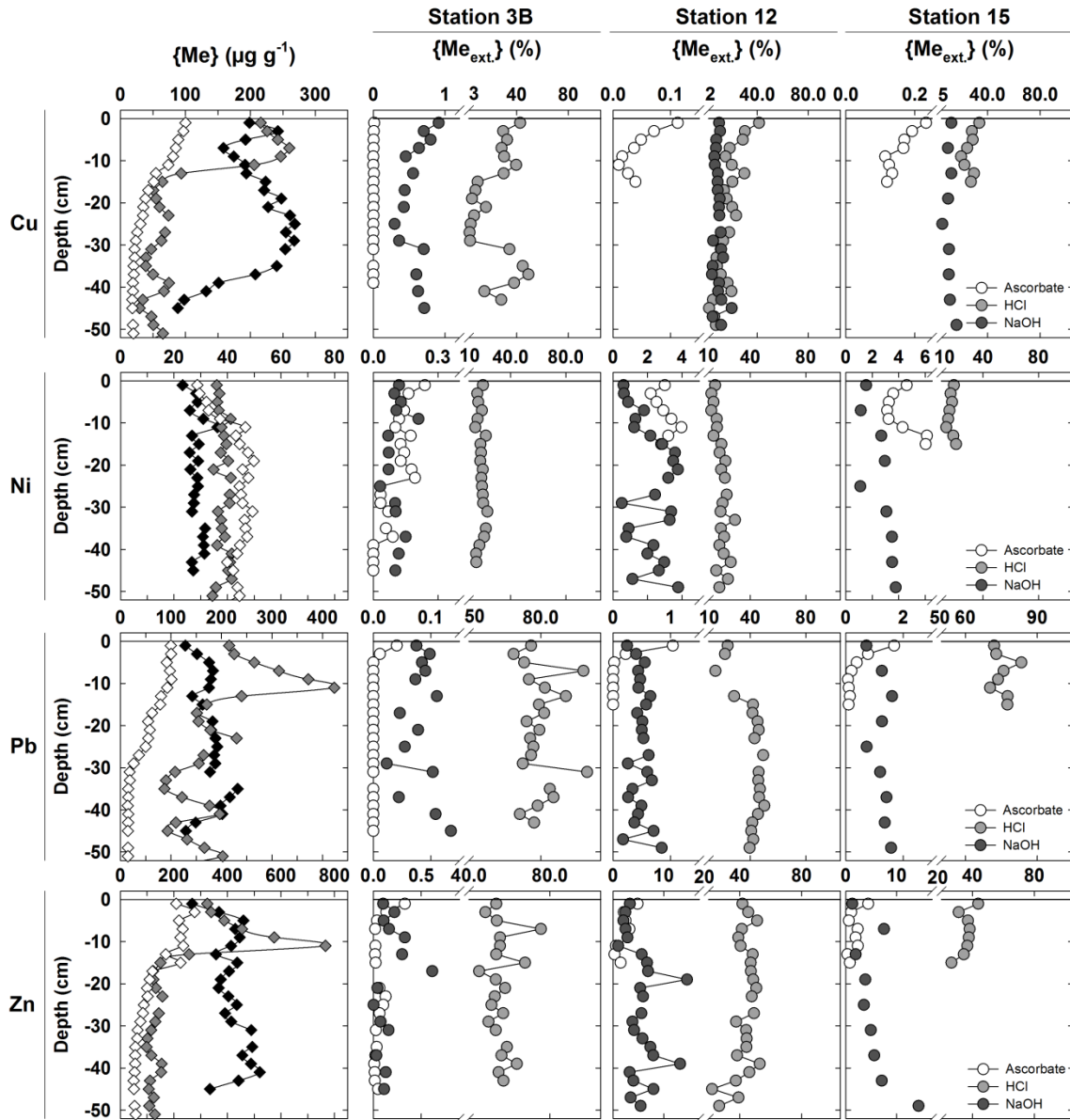


Figure V-3 : (suite)

1-M HCl extraction allowed the extraction of the potentially bio-available fraction of trace metal elements (Morse and Luther III, 1999; Scholz and Neumann, 2007; Larrose et al., 2010) by dissolving oxides, carbonate and acid volatile sulphide phases (Larner et al., 2008; Paul et al., 2009). The acid-extracted fraction was positively correlated to the total content ($r^2 > 0.94$ for Ag, Cd, Cu, Pb and Zn, *Table V-2*) illustrating the similar distribution of these contaminants in solid fraction, which could probably be due to the same contamination source. Clear correlation was not observed for Ni, neither for Co and these elements seemed not to be heavily concentrated in the bay. The acid-extracted percentage allowed the estimation of the “bioavailable” stock of these metals in sediments (*Table V-2*) which could be a potential concern for this coastal ecosystem. For interface sediment cores, the acid-extract efficiency ranged from 1 to 99%, in the following order: $Co_{HCl} \approx Ni_{HCl} < Ag_{HCl} < Mn_{HCl} < Cu_{HCl} \approx Zn_{HCl} < Cd_{HCl} < Pb_{HCl}$, close to the order found in pyrite-rich sediments (Scholz and Neumann, 2007: $Co_{HCl} < Mn_{HCl} < Zn_{HCl} \approx Cd_{HCl}$). Except Ag, Cd and Cu, acid-extractible efficiency for metals was stable all down the cores. At station 12, extracted Pb showed a depleted zone close to the SWI. Oppositely, Ag_{HCl} , Cu_{HCl} and Cd_{HCl} were low in the 10-50cm layer (~2, 20 and 30%, respectively) and presented accumulation at the SWI (up to 30, 40 and 90% for Ag, Cu and Cd, respectively). Similar depth variations were also noticed for Fe (Dang et al., 2014) and Mn, which imply that the behaviour of these trace elements is partly controlled by the binding to Mn/Fe (oxi)hydroxides close to the SWI, followed by a scavenging as sulphide mineral in deeper sediment (Scholz and Neumann, 2007; McKay and Pedersen, 2008), the latter being less extracted by 1-M HCl (Paul et al., 2009). At station 3B, the extraction efficiency for Cu dropped from 42% to ~7% from the SWI to -15 cm before re-increasing above -35 cm, corresponding to second the Fe/Mn reactive zone (Dang et al., 2014). The stable acid-extraction efficiency of Co, Ni, Zn, Cd and Pb (~15, 18, 47, 64 and 66% respectively) could be linked to the high mixing state of the sediment column due to intense activities in the area.

The variation of acid extracted efficiency in sulfidic sediments could correspond to the metal-sulphide interaction and elemental pyritization degree. In fact, higher acid extract efficiency was found for Cd, Pb and Zn which form MeS phases faster than FeS formation while Ni and Co have slower reaction kinetic than Fe^{2+} toward sulphide (Morse and Luther III, 1999). Metals (Cd, Pb, Zn) with higher MeS precipitation kinetics than FeS should be less incorporated in pyrite, and then, more acid-extracted than elements (Ni, Co) with lower degrees of pyritization.

V-3.3. *Dissolved profiles*

In order to distinguish intra-site variation, a triplicate sediment core were taken in May 2102, whereas to examine possible seasonal variation within one sampling site, 10 sampling campaigns at station 12 were conducted. *Fig. V-4* shows the obtained results for dissolved Co, Cu, DOC, Mn, Ni, ΣHS^- and Pb concentrations. For all these elements, the range of variation between seasons was systematically higher than the intra-site variation, validating that the sedimentary dynamic of these elements was significantly influenced by temporal variability, as already observed in the literature (Thamdrup et al., 1994; Martin and Pedersen, 2002; Magni and Montani, 2006; Beck et al., 2008; Gao et al., 2009; Dang et al., 2014). The seasonal variation of diagenesis intensity was assumed to be the consequence of the variations of sedimentary organic matter reactivity (consumption/production) (Alperin et al., 1994) through temperature-dependent microbiological activity (Arnosti et al., 1998) and fresh organic matter deposition either by rivers (Bianchi et al., 2007; Nicolau et al., 2012) and/or phytoplankton blooms (Bianchi et al., 2002; Boge et al., 2006; Gao et al., 2009).

V-3.3.1. *Seawater column*

Concentrations of Co, Mn, Ni and DOC in seawater did not significantly vary, neither with depth nor with season, while Pb and mostly Cu showed a significant increase during the spring/summer period (*Fig. V-5*), reaching levels 14-15 folds higher than that encountered in the open part of the large bay (0.20 and 2.2 nM, respectively (Jean et al., 2012)). Underlying the poor chemical status of the Toulon Bay water mass, this summer increase could be attributed to pollutions events from nautical activities, greatly amplified during summer due to the touristic activities and known to constitute a significant source of trace metals, used for instance as biocides in anti-fouling paint (Turner, 2010).

V-3.3.2. *Porewater depth profiles*

The temporal variation of the Ba, Co, Cu, DOC (SUVA₂₅₄ and E₂/E₃ values), Fe, Mn, Ni, ΣHS^- , SO_4^{2-} , Pb depth profiles from May 2012 to July 2013 at station 12 are shown in *Fig. V-5*. The data were depicted in 3D-mesh plot after being smoothed with the Smooth 3D data function (Loess smoother generating 15 supplementary intervals) of Sigmaplot (v. 11.0). Un-smoothed dataset is shown (*Fig. C.4*) using filled contour plots including two additional sampling periods (June 2009 and May 2011).

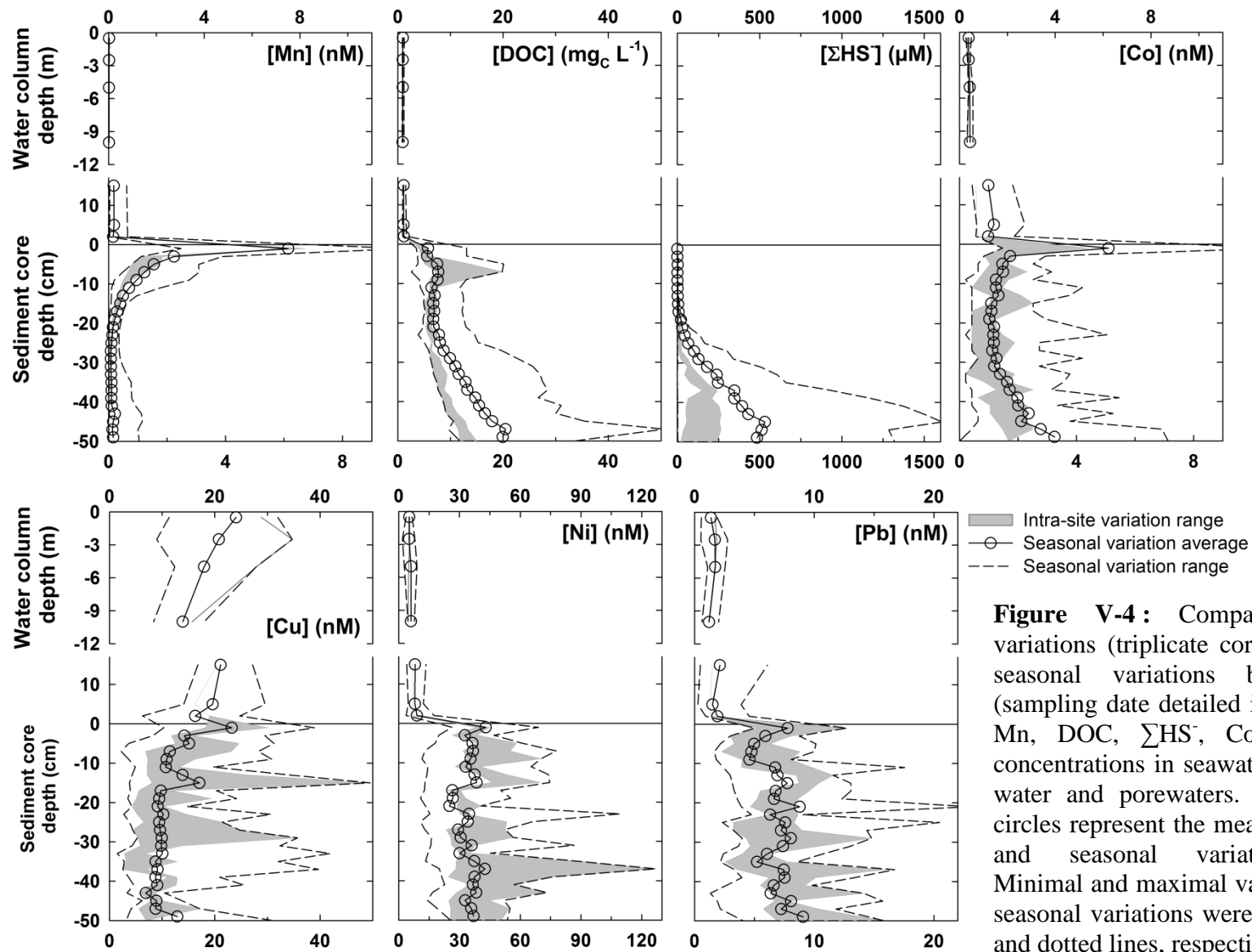


Figure V-4: Comparison of intra-site variations (triplicate core in May 2012) and seasonal variations between 14 cores (sampling date detailed in section IV-4.1.) of Mn, DOC, ΣHS^- , Co, Cu, Ni and Pb concentrations in seawater column, overlying water and porewaters. The grey and open circles represent the mean values of intra-site and seasonal variations, respectively. Minimal and maximal values of intra-site and seasonal variations were represented by solid and dotted lines, respectively.

The usual diagenetic sequence involving Mn, Fe, sulphate and sulphide is clearly noticeable and was previously described in details (Dang et al., 2014). Briefly, high mobilization peaks (below SWI down to -15 cm) of Mn and Fe (*Fig. V-5*) resulted from the reductive dissolution of Mn and Fe (oxy)hydroxides (Thamdrup et al., 1994; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014). In deeper sediment, sulphate reduction to sulphide occurred (*Fig. V-5*). The study of the temporal variation of these elements revealed their relationship. Indeed, Mn and Fe peaks showed close time variations with highest peaks in July-September 2012 and March to July 2013. In deep sediments, Mn release occurred in July and November 2012, periods where low sulphide concentrations were recorded. In May 2012, September 2012 and from January to July 2013, high sulphate reduction and high sulphide concentration jointly occurred in deep porewater while neither Mn nor Fe was released. This observation confirmed the strong control of sulphide cycling on Mn and Fe dynamics by sulphide mineral precipitation (Thamdrup et al., 1994; Scholz and Neumann, 2007).

The porewater DOC is usually attributed to the refractory organic matter toward bacterial remineralization (Burdige, 2002, 2007; Robador et al., 2010). DOC release, as DIC, N, P mobilization in porewater indicate the diagenesis reactivity (Rullkötter, 2002). Higher DOC concentrations were observed in deep sediments (in July, November 2012 and from January to July 2013) than in surface sediments (May to November 2012 and July 2013). $SUVA_{254}$, widely used as a proxy of OM aromaticity, can only be discussed for the deepest layer (20-50cm) (*Fig. V-5*) undisturbed by Fe interference (Maloney et al., 2005; Doane and Horwáth, 2010). E_2/E_3 ratio is commonly used as an inverse index of OM mean molecular weight (Peuravuori and Pihlaja, 1997; Wang et al., 2009). As detailed elsewhere (Dang et al., under revision), higher $SUVA_{254}$ and E_2/E_3 values observed in September 2012 and March to July 2013 indicated small and aromatic DOM, which could differently behave with trace metals.

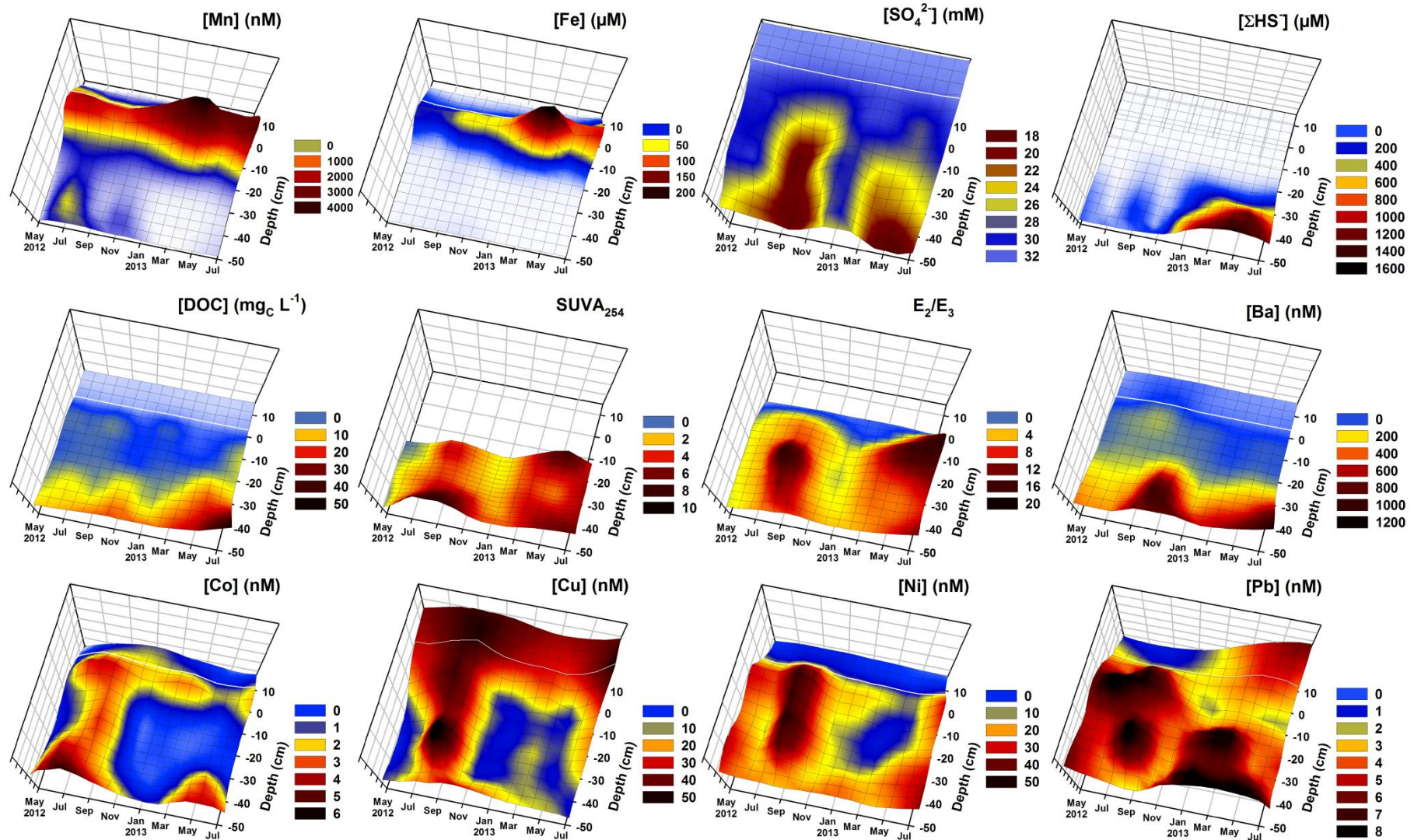


Figure V-5: Representation by 3D-mesh plot of the concentrations of Mn, Fe, sulphate, sulphide DOC, Ba, Co, Cu, Ni and Pb in overlying water and porewater from 2012 May to 2013 July, as well as optical quality of DOM (SUVA₂₅₄, E₂/E₃). The vertical white lines represent the sediment-water interface.

On the whole dataset, Ba appeared to behave similarly as DOC (Ba/DOC molar ratio = 3.1×10^{-4} , $r^2 = 0.60$, $n = 250$). High Ba release was ascribed to barite dissolution (von Breymann et al., 1992; McManus and Berelson, 1998; McManus et al., 2002; Scholz and Neumann, 2007). In addition, significant correlations between Ba, NH_4^+ and DIC concentration were observed (r^2 varying from 0.69 to 0.98, *Fig. C.5*) and the Ba/ NH_4^+ and Ba/DIC molar ratio varied within the seasons: higher ratio occurred in November 2012 and July 2013. This observation indicates that a non-negligible fraction of released Ba originated from biogenic barite or organic matter-bound Ba (Dehairs et al., 1980).

Concerning the studied trace metals, Co, Cu, Ni and Pb showed clear mobilization peaks in the surface layer (0-10 cm, *Fig. V-5*). The highest releases were observed in September 2012, March and July 2013, i.e. at the same periods when strong Mn and Fe (oxy)hydroxides reduction occurred. Consequently, Co, Mn, Ni and Pb concentrations in porewater below SWI were higher than that of overlying water (*Fig. V-4 and 5*), probably inducing a diffusive flux of these elements from the sediment to the overlying water (Rigaud et al., 2013), as already calculated for As (Dang et al., 2014). Oppositely, the relatively high Cu concentrations encountered in the water column exceeded the levels in the surface porewater. In deep sediments (below -15 cm), these 4 metals (Co, Cu, Ni and Pb) underwent significant increase in the periods corresponding to high sulphate reduction (September 2012) and high sulphide production (January to July 2013). Such co-variation is not usual considering the high insolubility of these trace metals with sulphides (Morse and Luther III, 1999; Scholz and Neumann, 2007). However, these periods of high measured metals and sulfide concentrations also corresponded to high DOC or changes of DOM quality (higher SUVA_{254} and E_2/E_3 values, i.e. higher aromaticity and smaller molecules) (Dang et al., under revision). So, the observed trace metals increase could result from (i) their binding with DOM, enhancing their solubility despite the sulphides presence (Lourino-Cabana et al., in press) (ii) the formation of dissolved metal-polysulphide complex (Wang and Tessier, 2009) and/or (iii) possibly metals-sulphides-DOM ternary interactions, as already demonstrated for As (Hoffmann et al., 2012).

Cobalt presented additional variations in the deeper layer (July and November 2012, *Fig. V-5 and C.4*) related to that of Mn, which confirms that Co sedimentary mobility is strongly controlled by processes implying Mn, as noticed elsewhere (Gendron et al., 1986; Rigaud et al., 2013).

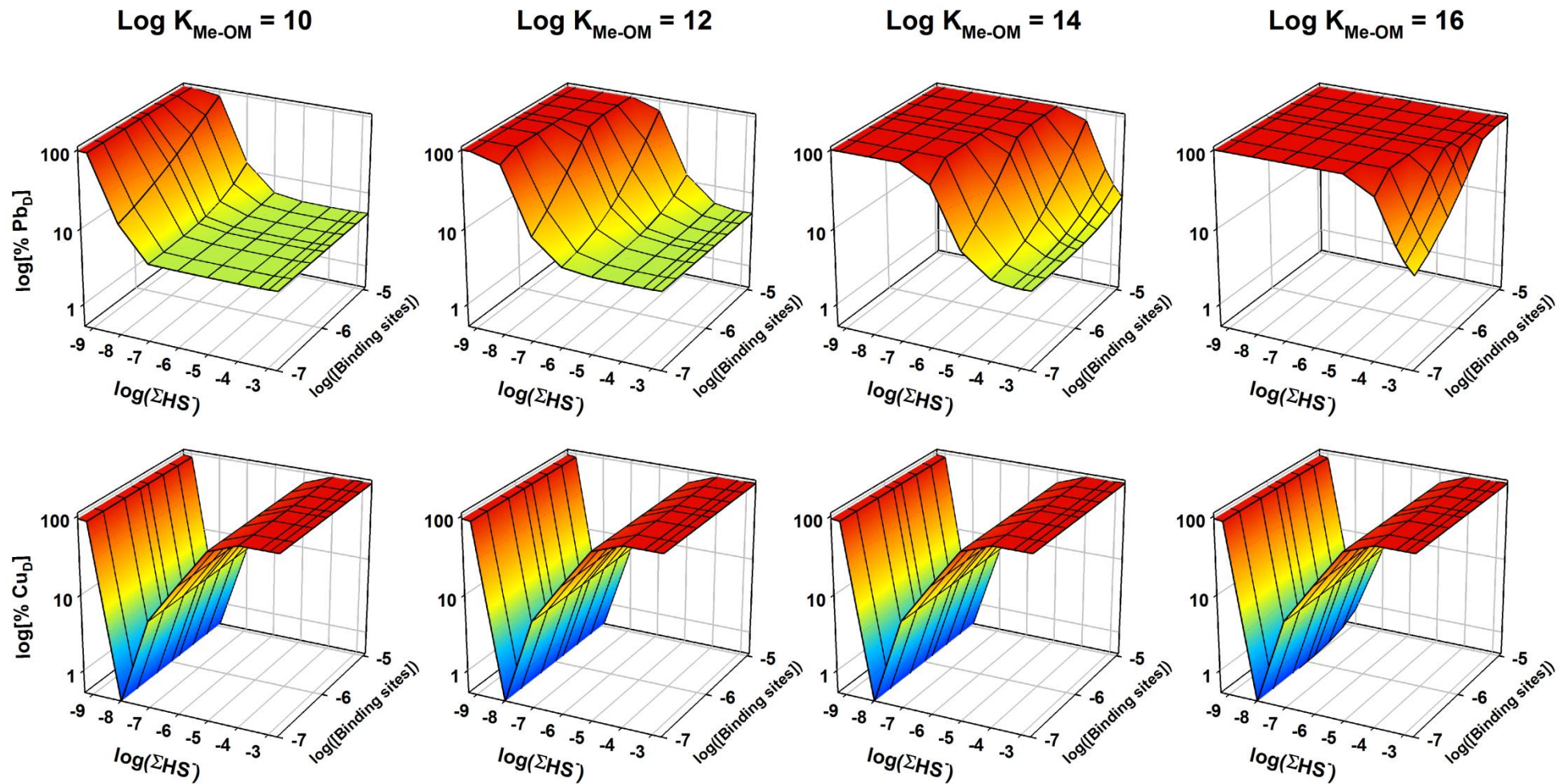


Figure V-6 : PHREEQC-modelled percentage of Pb and Cu remaining in dissolved fraction at equilibrium with precipitated phases as a function of sulphide and organic binding sites concentration using various metal/organic matter binding strength (See section V-2.4. and V-3.4. for model configuration and further discussions). The complementary percentage is the precipitated amorphous PbS and CuS.

V-3.4. Chemical speciation calculation

Since Ba and sulphate depth and seasonal variations (*Fig. V-5*) appeared to be anti-correlated (i.e. $r^2 = 0.66, 0.73$ and 0.77 for November 2012, May and July 2013, respectively), speciation calculations with PHREEQC were performed to test the solubility status of barite, varying Ba and sulphate concentrations (100 to 1200 nM, 20 to 31 mM, respectively) accordingly to the measured range. Ba solubility varied from 200 to 250 nM when sulphate concentration decreased from 31 to 20mM, indicating that most of the studied porewaters were under barite oversaturation status. Such oversaturation was already observed in the marine sediments (McManus and Berelson, 1998) and the most consistent hypotheses were (i) the occurrence of mixed barium-sulphate phases which have higher solubility than pure barite (Dehairs et al., 1980; McManus and Berelson, 1998), (ii) the formation of barite associated to organic debris due to microcrystalline barite particles precipitation within biogenic microenvironment (Dehairs et al., 1991; Stroobants et al., 1991).

To distinguish sulphides effect on trace metals deep remobilization from that of DOM, additional PHREEQC calculations were performed (see section V-2.4), varying the strength of DOM-metals reactivity ($\log K_{M-DOM}$, expressed as free metal ion concentration). Calculated chemical speciation showed that metal carbonates minerals were under-saturated in porewater (data not shown), as already noticed elsewhere (Charriau et al., 2011). Accordingly, the formation of carbonate minerals were not taken into account in the model. Amorphous PbS (PbS (am)) and chalcocite (Cu_2S) are the main sulphide precipitate. The obtained results were expressed as percentage of remaining Pb and Cu in dissolved fractions as a function of sulphide and organic binding site concentrations, for 4 different $\log K_{M-DOM}$ values (*Fig. V-6*).

As expected, at nM levels of sulphides, Pb is fully dissolved even for the weakest DOM-Pb affinity. In such conditions, Pb mainly occurred as inorganic (carbonate and chloride) and organic complexes (*Fig. V-7*). Increasing the sulphides concentrations to μM or even mM induced quasi-complete Pb scavenging in amorphous PbS (s) (*Fig. V-7*). The remaining fraction (< 5% of total Pb) consisted of dissolved Pb sulphide form. However, Pb solubility appeared to be significantly increased when $\log K_{Pb-DOM}$ and/or DOM binding sites concentrations increased. This suggests that DOM could efficiently control Pb mobility, even in presence of non-negligible levels of sulphides (Huerta-Diaz et al., 1998; Wang and Tessier, 2009; Charriau et al., 2011). Huerta-Diaz et al. (1998) have suggested that strong organic ligands, such as thiols, could explain Pb mobilization in sulfidic zone. The occurrence of such

functional groups could be explained by the interaction of organic molecules with dissolved sulphide (Burdige, 2007; Zonneveld et al., 2010). Such interaction were characterized by X-ray absorption spectroscopy: the kinetics was rapid and the formed thio-organic molecules were highly reactive, for example toward As (Hoffmann et al., 2012).

Unlike Pb, PHREEQC simulations showed a lower efficiency of DOM to maintain high dissolved Cu concentrations in the presence of sulphides (*Fig. V-6*), even for high values of $\log K_{\text{Cu-DOM}}$ and DOM binding sites concentrations, resulting from the stronger insolubility of Cu vs. Pb ($\log K_{\text{S}_{\text{Covellite}}} = -22.27$ (Huerta-Diaz et al., 1998) vs. $\log K_{\text{S}_{\text{PbS(am)}}} = -18.3$ (Gallon et al., 2004)). Cu is known to have a strong affinity towards organic ligands (e.g. DOM) resulting that organic Cu fraction often overpassing 99.8% in marine waters (Bruland and Lohan, 2003), as predicted by speciation calculation at nanomolar content of sulphide (*Fig. V-7*). At increasing sulphide concentration, Cu was reduced to Cu^{I} , as chloride complexes and chalcocite precipitate (*Fig. V-7*). At sulphide concentration above 1 μM , the formation of stable and soluble polysulphide compounds re-increased the Cu solubility (*Fig. V-7*). The dominances of such compounds at high sulphide concentrations was already reported (Huerta-Diaz et al., 1998; Motelica-Heino et al., 2003; Wang and Tessier, 2009), explaining the high mobility of Cu in sulphidic conditions.

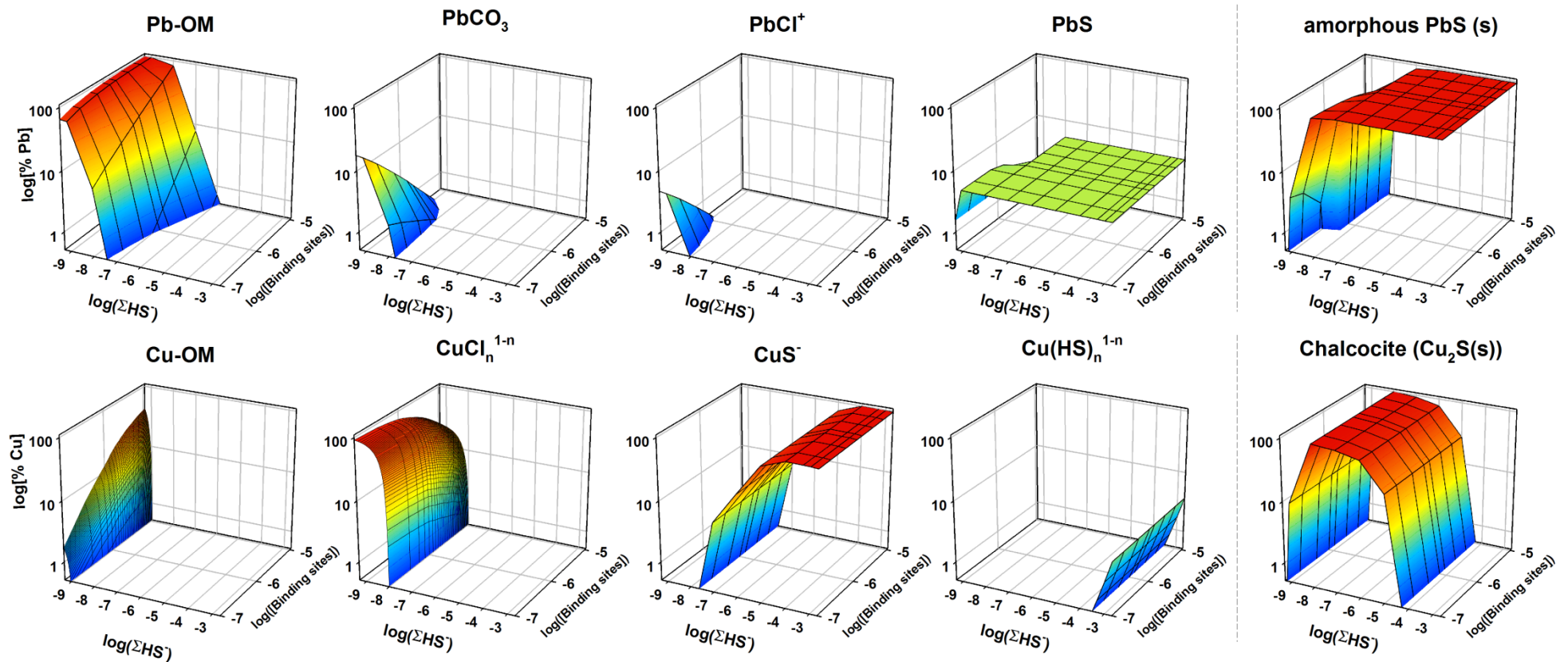


Figure V-7: Calculated chemical speciation of dissolved Pb and Cu as a function of sulphide and organic binding sites concentration (using $\log K_{\text{Me-OM}}$ value of 10 for both metals).

V-4. *Conclusions*

This study confirmed the high multi-contamination state of Toulon Bay. A multivariate statistic treatment (PCA), applied on a dataset of 33 chemical variables in 130 samples, highlighted different groups of common behavior: marine, terrestrial elements and contaminants; as well as a classification of 54 stations for surface sediments and 50-cm interfaces sediment cores. The total and “bioavailable” stock of trace elements in surface sediments were revised/evaluated, illustrating a potential concern of such contaminated compartment toward the ecosystem. Selective extractions (ascorbate, acid and alkaline solution), in addition to the temporal metal-behaviour monitoring in porewaters, evidenced the high mobility of contaminants as well as the control of carrier phases (iron and manganese oxides, sulphide minerals) and organic matter on metals dynamics.

Ba dynamics was highly controlled by sulphate and it was observed, like usually in the literature, that barite (BaSO_4) was sursaturated in porewater. The correlation between Ba and DOC, NH_4^+ and DIC could indicate that (i) either Ba source is biogenic barite whose bacterial mineralization released high Ba quantity in porewater, or (ii) the neo-formed barite was associated to organic debris, as observed in seawater column. Mobilization of trace metals in porewaters showed a seasonal variation, with the highest mobility found in the period of higher diagenesis activity. Within seasonal variation, the control of Fe/Mn cycling on metal dynamics was evidenced by (i) the accumulation of highly-extractible metals fraction below the SWI (Ag, Cd, Cu, ...) and (ii) the release of dissolved metals through reductive dissolution of Fe/Mn oxides. In deeper sediments, the precipitation of metals sulphide minerals and/or co-precipitation with Fe or Mn sulphides reduced the contaminant mobility. The acid-extractability variation between metals was found to be related to the sulphide minerals (MeS) precipitation kinetics comparing to that of Fe (pyrite). Elements with higher precipitation kinetics than Fe are avoided from the incorporation in pyrite and are thus potentially more mobilized than those with slow sulphide precipitation kinetics. However, the metal-organic matter interaction could impact the element mobility by complexation. Solid/liquid interaction modelling (PHREEQC) revealed that organic ligands increase Pb solubility against precipitation with sulphide and Cu polysulphide can increase Cu solubility in anoxic conditions. Whether it's by sediment cores sampling/treatment or by using passive samplers such as DGT (e.g. Lourino-Cabana et al., in press), seasonal monitoring of trace metals mobility in sediments appeared to be a necessity to understand their cycling closely controlled by diagenetic activities.

V-5. *Bilan du chapitre*

Ce travail a été dédié à l'étude de la mobilité des métaux dans des sédiments suboxiques et anoxiques. Si les niveaux de pollution de la Rade par des éléments comme Hg, Cu, Pb ou encore les organo-staniques avaient déjà été documentés (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014; Pougnet et al., 2014), cette étude a permis de montrer que la Rade était également significativement contaminée par d'autres éléments traces (ex. Ag, Cd) mais également d'autres éléments (ex. Ba, P), résultant des activités historiques (2nd guerre mondiale) et/ou d'activités plus récentes (peintures anti-fouling, rejets urbains, ...). Il a également été montré que, comme pour As, les phases porteuses (ex. (oxy)hydroxydes de Fe et Mn) semblent contrôler la mobilité des éléments traces dans les sédiments suboxiques, et que leur distribution dans les sédiments semble être soumise à une variation saisonnière, principalement contrôlée par l'activité diagénétique. L'observation d'une grande mobilité des métaux (notamment Cu et Pb) dans des sédiments anoxiques riches en sulfures dissous, pour atteindre des concentrations dépassant les limites de solubilité de CuS et PbS, a conduit à l'hypothèse de la présence de ligands (probablement organiques) maintenant ces éléments en solution. A nouveau, la modélisation de la spéciation chimique des éléments s'est avérée être un outil complémentaire aux analyses physico-chimiques pour comprendre la dynamique des éléments étudiés et formuler certaines hypothèses qui devront toutefois être complétées par la suite. Cette approche de modélisation a combiné le calcul de spéciation dissoute et la saturation des minéraux susceptibles de précipiter dans des conditions naturelles. Ces calculs thermodynamiques ont permis de simuler le comportement des métaux (i.e. Cu et Pb) en présence de sulfures et de ligands organiques dissous dans des concentrations observées au cours du suivi saisonnier. Dans ces conditions, les formes polysulfures et les complexes organiques semblent influencer fortement le cycle de Cu et Pb. Pourtant, comme cela a été dit dans le chapitre précédent, la limite de cette approche repose à nouveau sur le déficit de connaissances sur les interactions des métaux avec les sulfures dissous et les ligands organiques. En effet, seules des réactions binaires sont prises en compte dans les modèles, sans être nécessairement décrites correctement. Par exemple, s'il existe des modèles (ex. WHAM VII, NICA-Donnan) permettant de décrire assez correctement la réactivité de matière organique (type "substances humiques") vis-à-vis des métaux dans des sols et dans des rivières, ce n'est pas le cas dans pour des eaux estuariennes, côtières ou marines, ni pour des sédiments. Une caractérisation approfondie de la réactivité de la matière organique sédimentaire vis-à-vis des métaux et des métalloïdes devrait être réalisée pour correctement

prendre en compte dans les codes de spéciation chimique ce compartiment influençant fortement la mobilité de ces éléments, comme cela a été observé dans le cadre de ce travail de thèse. De plus, des formes plus complexes (ex. complexes ternaires M-S-MO) pourraient également intervenir, comme cela a été identifié pour As à l'aide d'outils sophistiqués de spectroscopie (EXAFS, XANES), sans pour autant que les mécanismes aient été conceptualisés. En outre, la variabilité saisonnière significative de la dynamique sédimentaire des métaux et métalloïdes, mis en évidence par le biais d'un suivi poussé comme celui réalisé dans cette thèse, indique qu'il faut mieux prendre en compte ce processus en multipliant les études et en ayant recours à des approches complémentaires (ex. échantillonneurs passifs).

La mobilité importante du carbone et des éléments nutritifs (Chapitre III), de l'arsenic (Chapitre IV) et des métaux traces (ce chapitre) dans des sédiments fortement contaminés comme ceux de la Rade de Toulon pourrait conduire à des transferts importants de ces derniers vers la colonne d'eau et par voie de conséquence impacter significativement l'écosystème. Afin d'évaluer la réalité de ces processus, le chapitre suivant va étudier le cas particulier de Pb, en estimant les transferts potentiels entre les compartiments sédiments, colonne d'eau et organisme filtreur par l'étude de ses isotopes stables.

CHAPITRE VI : ETUDE DE L'IMPACT DES SEDIMENTS CONTAMINES SUR L'ECOSYSTEME A L'AIDE DES ISOTOPES STABLES DE Pb

La forte multi-contamination des sédiments de la Rade de Toulon associée à une mobilité sédimentaire potentiellement non négligeable influencée par les processus diagénétiques, pose la question du risque résultant pour l'écosystème environnant. Si elle est essentielle notamment pour les gestionnaires, cette question reste très complexe à aborder. Toutes les particularités de la Rade de Toulon qui ont été décrites au cours des chapitres précédents font cependant de cette zone un site atelier très intéressant puisqu'il concentre à la fois une contamination chimique sédimentaire excessivement importante avec des activités socio-économiques (ex. élevages de loups/dorades et mytiliculture dans la baie du Lazaret) ou des opérations portuaires (ex. dragage de darses militaires) qui sont a priori antagonistes. Cependant, si (1) la qualité chimique des eaux de la Rade de Toulon n'est pas optimale (au regard des critères réglementaires), (2) les teneurs de certains contaminants (ex. Hg, Pb, PCB153, ...) dans les moules cultivées dans la baie du lazaret sont relativement importantes, pouvant même dépasser les seuils sanitaires, et (3) des activités telles que le dragage de sédiments pollués pourraient ne pas améliorer la situation, il reste cependant très compliqué d'établir scientifiquement un lien de causalité entre ces différents aspects. Ce chapitre va pour autant essayer d'y apporter certains éléments, en se focalisant sur un seul contaminant: le plomb. En effet, cet élément présente simultanément des niveaux de contamination importants dans les sédiments (Tessier et al., 2011), dans les moules de la baie du Lazaret (suivi RNO/ROCCH) et la colonne d'eau de la Rade de Toulon (Casas et al., 2008; Jean et al., 2012). De plus, l'utilisation de techniques analytiques modernes permet d'étudier sa signature isotopique. Dans ce contexte, cette étude a consisté à analyser les niveaux de Pb et les ratio de ses isotopes stables sur des échantillons de sédiments (cartographie de surface, carottes d'interface), de la colonne d'eau (cartographie de surface) et de moules (archive historique d'échantillons de la baie du Lazaret). En complément, des expériences de remise en suspension de sédiments ont été réalisées en laboratoire afin d'étudier la remobilisation du Pb et donc d'évaluer si cela pouvait constituer un processus de transfert important. Toutes ces

approches ont été menées afin d'identifier les sources majeurs de pollution dans la Rade de Toulon mais également d'étudier le transfert de ce polluant entre ces différents compartiments environnementaux. Ce travail sera valorisé sous la forme d'une publication qui sera prochainement soumise au journal *Environmental Science and Technology*:

Evidencing the impact of coastal polluted sediments onto mussels through Pb stable isotopes composition

Duc Huy Dang¹, Jörg Schäfer², Christophe Brach-Papa³, Véronique Lenoble¹, Gaël Durrieu¹, Lionel Dutruch², Jean-Ulrich Mullo⁴, Stéphane Mounier¹, Cédric Garnier¹

¹ Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France

² Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, CS50023, Av. Geoffroy St. Hilaire, 33615 Pessac Cedex, France

³ IFREMER, LBCM, Centre de Nantes, Rue de l'Île d'Yeu, 44311 Nantes, France

⁴ LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France

VI-1. *Introduction*

Sources of trace metals in the environment are numerous, either natural or anthropogenic. The principal natural source of metals is crust weathering/erosion while a multitude of anthropogenic emissions occur in the environment (mining/smelting/metal manufacturing, fossil-fuel combustion, urban waste, sewage sludge, etc. (Callender, 2003)). Among these metals, Pb has been widely used for thousands of years (during Etruscan-Greek-Roman, medieval and modern periods (Elbaz-Poulichet et al., 2011)) due to its low melting point and corrosion resistance. Lead geochemical affinity is chalcophilic, resulting in the predominance of galena (PbS) as the main mineral of economic importance (Callender, 2003). The four main Pb stable isotopes are ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb with an average proportions of 1:17:15:37 (Hopper et al., 1991; Reimann and Caritat, 1998). Except ^{204}Pb which is not radiogenic, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb are the radioactive decay products of ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th , respectively. The Pb stable isotopes ratio was widely used as a source tracking tool in environmental samples (Monna et al., 1995; Elbaz-Poulichet et al., 2011; Cossa et al., 2014a) as well as in organisms (Couture et al., 2010; Besada et al., 2011; Bollhöfer, 2012). Among these organisms, bivalve mollusc and particularly mussels were consensually used as biological indicator of coastal pollution due to their advantageous properties of sedentarity, large spatial distribution, easy sampling and pollutants bioaccumulation (Besada et al., 2011). Several "mussel watch programs" (MWP) were worldwide active (France: RNO/ROCCH (Claisse, 1989; Couture et al., 2010), Spain (Besada et al., 2011), USA (Kimbrough et al., 2008), ...). The most important Pb sources assessed by Pb isotope signatures were coal combustion, leaded gasoline, metal smelting, battery factories, sewage sludge and waste incineration (Callender, 2003; Elbaz-Poulichet et al., 2011). Another recent source of metals, including Pb, could be the antifouling paints use (Turner, 2010). In coastal ecosystems, sediments accumulate settling polluted particles, providing historical archives of pollution (Karuppiah and Gupta, 1998). Such sediments could also be a serious concern for the ecosystem quality (Louriño-Cabana et al., 2011) due to numerous biogeochemical process within sediments and at the sediment/water interface (SWI) (Lesven et al., 2010; Rigaud et al., 2013; Dang et al., 2014). However, it remains a complex issue to interlink the sedimentary contamination with the degradation of water quality and the living organisms' exposure to pollutants.

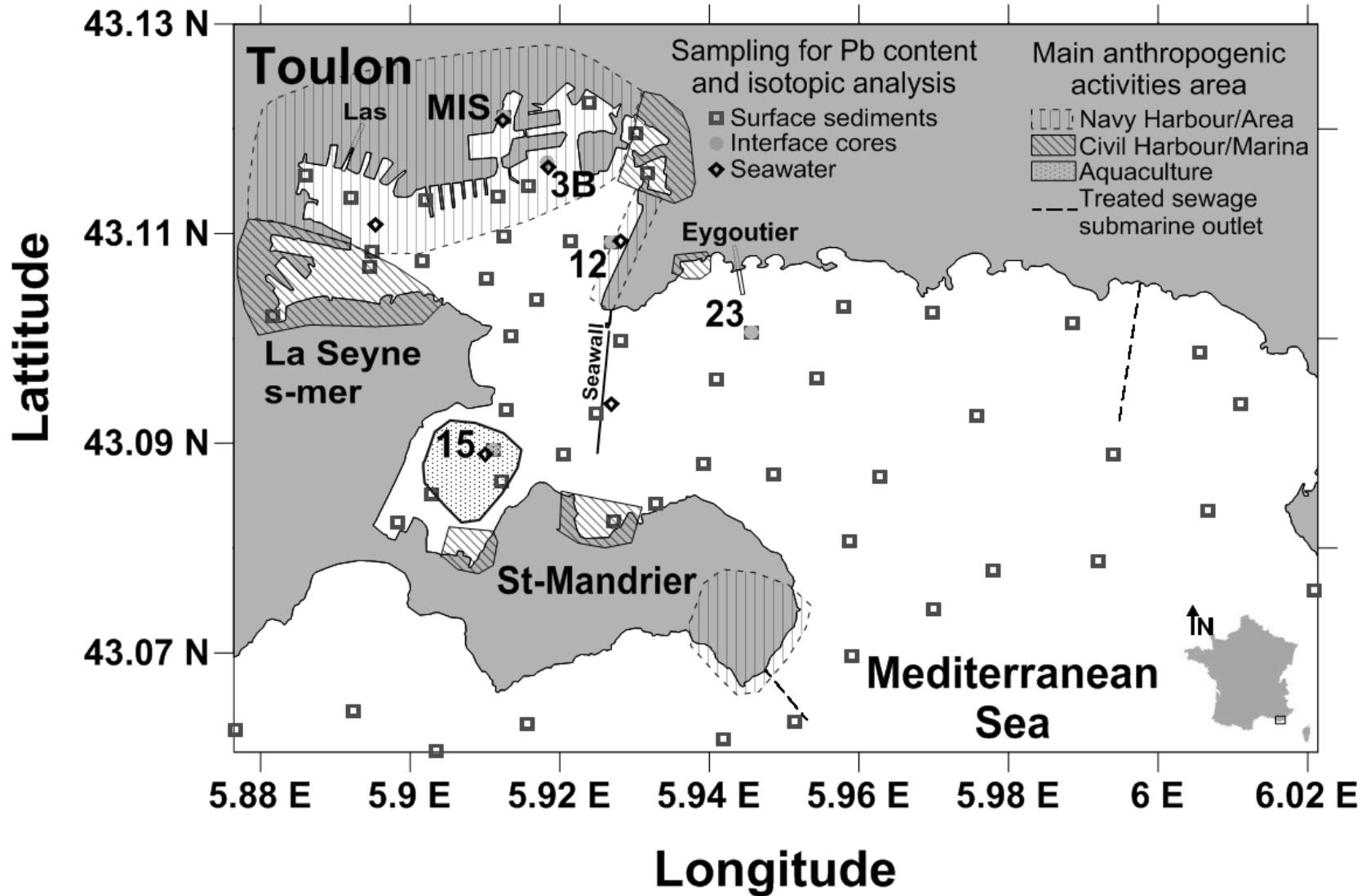


Figure VI-1: Map of the studied site with the main anthropogenic activities and location of the 54 sampled surface (0-5 cm) sediments (open square), 5 50-cm interface sediment cores (grey circle) and 6 seawater collected for Pb isotopes analysis (open diamond).

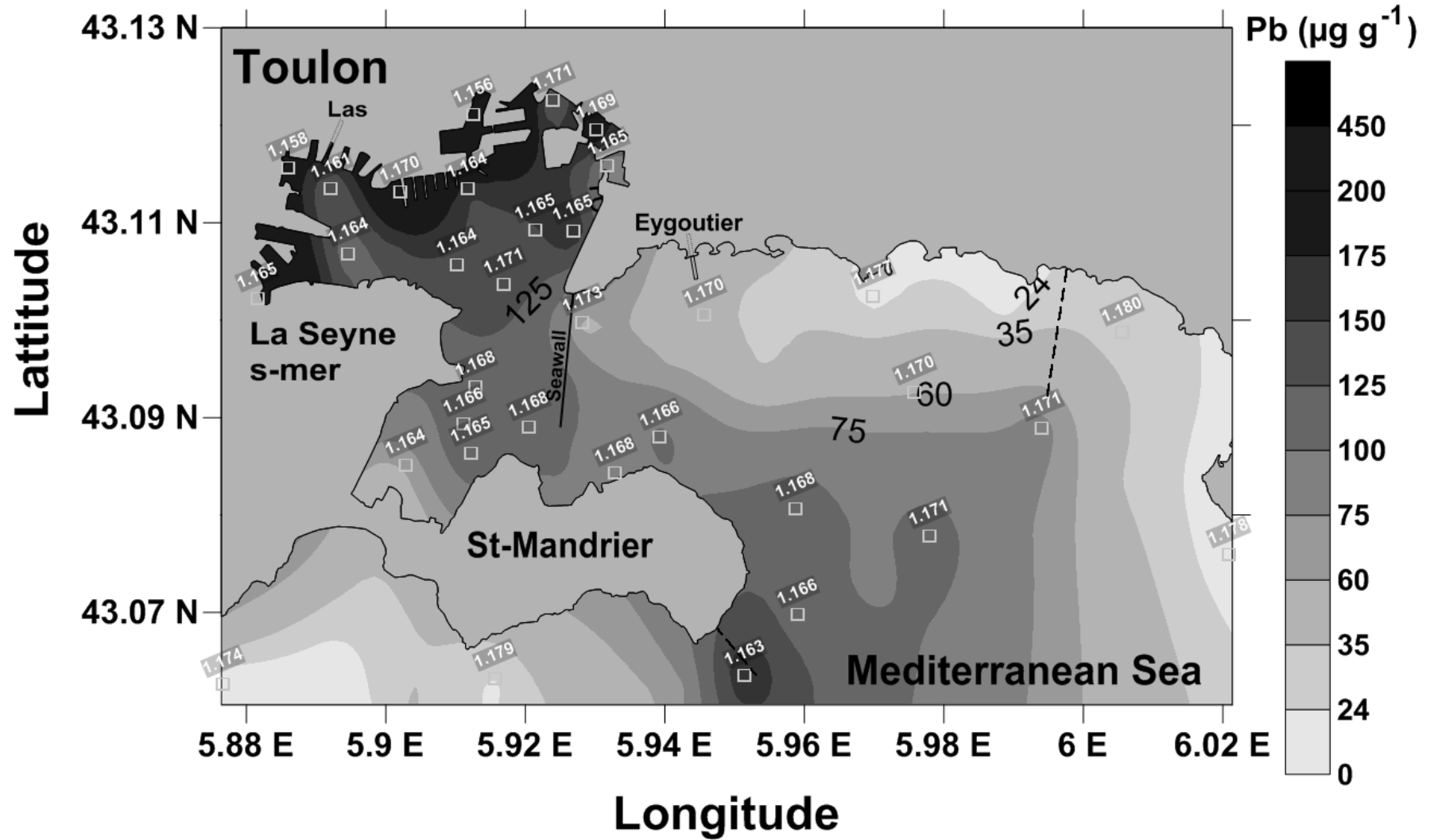


Figure VI-2: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 34 surface sediments (0-5 cm) of the bay. The contour plot represents the Pb content in surface sediments (from Tessier et al., 2011).

Toulon Bay (NW Mediterranean sea) sediments are heavily contaminated by a multitude of metals/metalloids/organometallics (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014b; Dang et al., 2014; Pougnet et al., 2014) or organic contaminants (unpublished data). Such status originated both from historic (bombards, warship scuttling and raising within the 2nd World War, (Tessier et al., 2011)) and more recent activities (main French Navy harbor, nautical traffic, release of raw sewage from the Toulon urban area, industries, tourism, ...), coupled with its characteristics (semi-closed area, low tidal amplitude, long water/particle residence time (Dufresne et al., 2014)). Analysing data from the MWP covering over 1800 km of the French Mediterranean coast, Andral et al. (2004) have observed that Toulon Bay mussels had, by far, the highest Pb concentrations ($\sim 5.4 \mu\text{g g}^{-1}$, dry weight, in comparison to an average value of 1.0 (n = 91)) together with huge anomalies in other pollutants (DDT, CB153, Hg, ...). Trace metals concentrations monitoring both in water and mussel samples from Toulon Bay has shown clear co-variations (Casas et al., 2008), even if the origin of high Pb and Hg levels still remains unclear. All these observations, associated with the presence of aquaculture activities (fish and mussel farming) inside the bay, raised numerous questions about the potential mobility of such pollutants and further risks for the surrounding environment, making this site a model environment to study such processes which also act in many other areas.

The present study aimed at investigating the levels, origins and pathways of Pb between compartments (sediments, seawater and mussels), using its isotopic signature. Lead levels and isotopes were measured in (i) surface (0-5 cm) and 50-cm interface sediment cores, (ii) mussels from the RNO/ROCCH sample bank covering the 1979-2012 period and (iii) surface seawater samples from the Toulon Bay. In addition, surface seawater mapping of Pb concentrations was performed during contrasting seasons. Finally, resuspension experiments with surface/deep sediments covering a wide range of Pb contamination aimed at simulating Pb behaviour and at evaluating its kinetic of remobilisation.

VI-2. Results and discussion

VI-2.1. Lead distribution and isotopic composition in sediments

Previous studies (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014b; Dang et al., 2014; Pougnet et al., 2014) have evidenced the huge stock of contaminants (inorganic, organometallic and organic) in the northern little bay and non-negligible levels in the rest of the bay. For instance,

Fig. VI-2 represents the Pb distribution in surface sediments (0-5 cm) coupled with the corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios at the 34 studied sites. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio range appeared to be quite narrow, from 1.1562 to 1.1802, with an average value of 1.168 ± 0.005 ($n = 34$). The lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios occurred in the most polluted zones (Navy area, former shipyard, La Seyne-sur-mer harbour) and the highest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (~ 1.174 - 1.180) occurred in the less polluted area. Similar results were obtained using $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, with an average value and domain of variation of 0.4752 ± 0.0009 ($n = 34$) and 0.4736 - 0.4776 , respectively.

In addition to the already published Pb depth profile from station 12 (Tessier et al., 2011), Pb content and Pb stable isotopes depth profiles from stations MIS, 3B, 12, 15 and 23 are shown in *Fig. VI-3* and *D.1*. The observed Pb concentrations were extremely high all down the cores at stations MIS and 3B (380 - 1300 and $201 \pm 29 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively). Such deep extension of Pb pollution, corresponding to an incoherent period of time if considering a stable sedimentation rate estimated around 0.2 cm yr^{-1} for the whole bay (Tessier et al. (2011)), are probably the consequence of sediments reworking due to past (raising of scuttled warships) and present (e.g. harbour extension) activities. In these sediments, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio values were stable and close to the values encountered in surface sediments. Both, high Pb pollution and homogeneous Pb isotope ratios in different parts of the Toulon Bay support the idea that the Pb sedimentary pollution at the scale of the bay mainly originated from a unique source, situated in the military area, linked to past events (World War II). Hereafter, the Pb stock with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ values (1.1652 ± 0.0040 and 0.4752 ± 0.0008 ($n = 14$), respectively) is called $^{\text{anthropogenic}}\text{Pb}$.

At station 12, a strong contamination peak occurred for many pollutants (Cu, Hg, Pb, Zn, Sn, ΣBT) at -11 cm (Tessier et al., 2011; Pougnet et al., 2014) (*Fig. VI-3*), together with deeper smaller peaks at -25 , -40 and -50 cm , which were hypothetically attributed to a partial burying of polluted sediment due to nautical/harbour activities (Tessier et al., 2011). The present Pb isotope signatures undoubtedly confirm these hypotheses: the main multi-contamination peak has the typical $^{\text{anthropogenic}}\text{Pb}$ signature, similar to that of deeper peaks. Between these small peaks, the non-negligible Pb levels (70 - $110 \mu\text{g g}^{-1}$, *Fig. VI-3*) in deeper sediment layer show $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio values very close to the natural signature ($^{\text{natural}}\text{Pb}$, 1.1909 ± 0.0048 and 0.4798 ± 0.0016 ($n = 9$), respectively) (Luck and Othman, 1998).

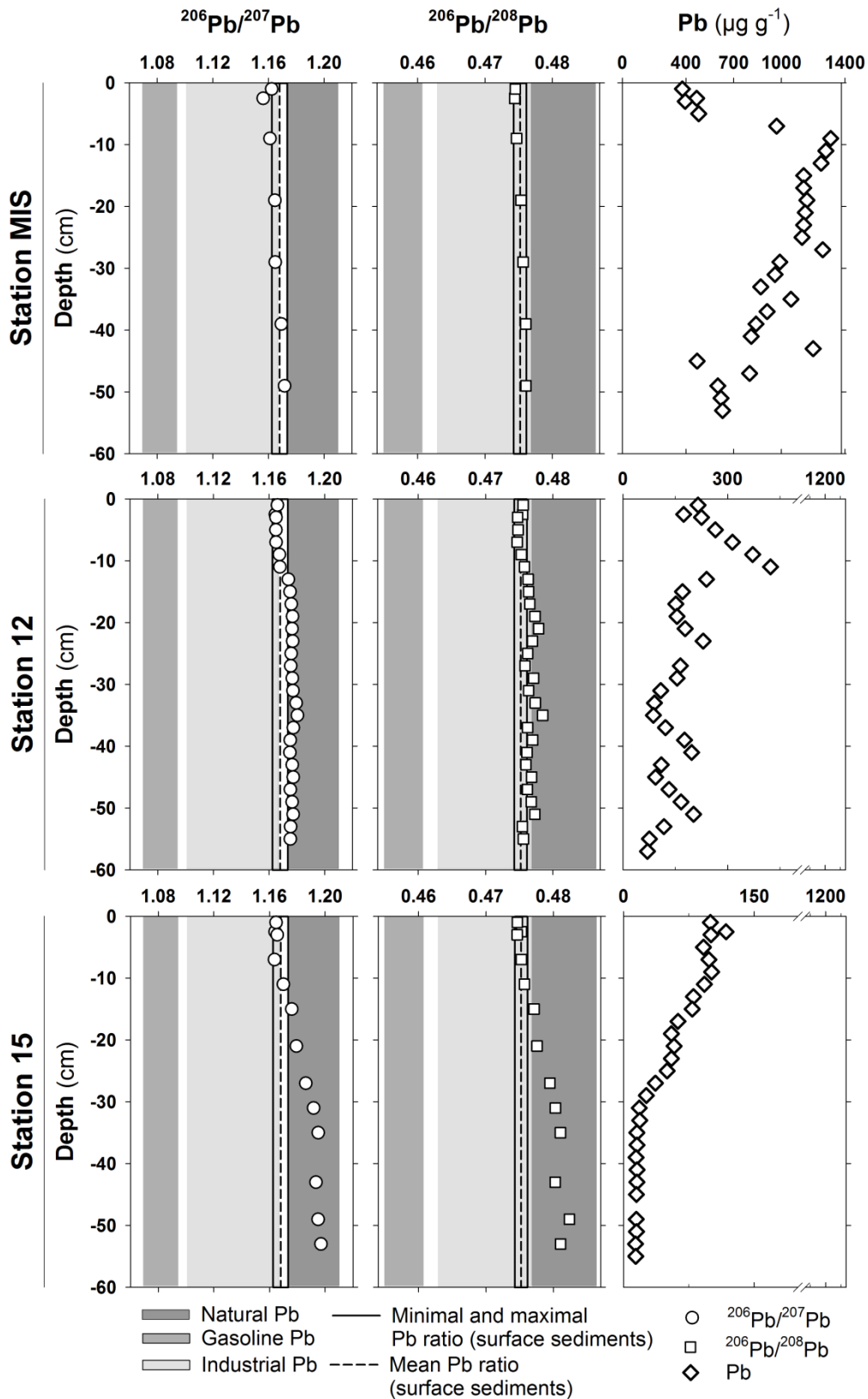


Figure VI-3: Pb stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, circle and square, respectively) and Pb contents depth profiles (diamond) at 50-cm interface core of stations MIS, 12 and 15. The filled areas with increasing grey scale indicate specific signature of industrial Pb, leaded gasoline and natural Pb, respectively. The full and dashed lines represent the variation range and the average value of the Pb isotopes ratios recorded in surface sediments ($n = 54$) of the Toulon bay, respectively.

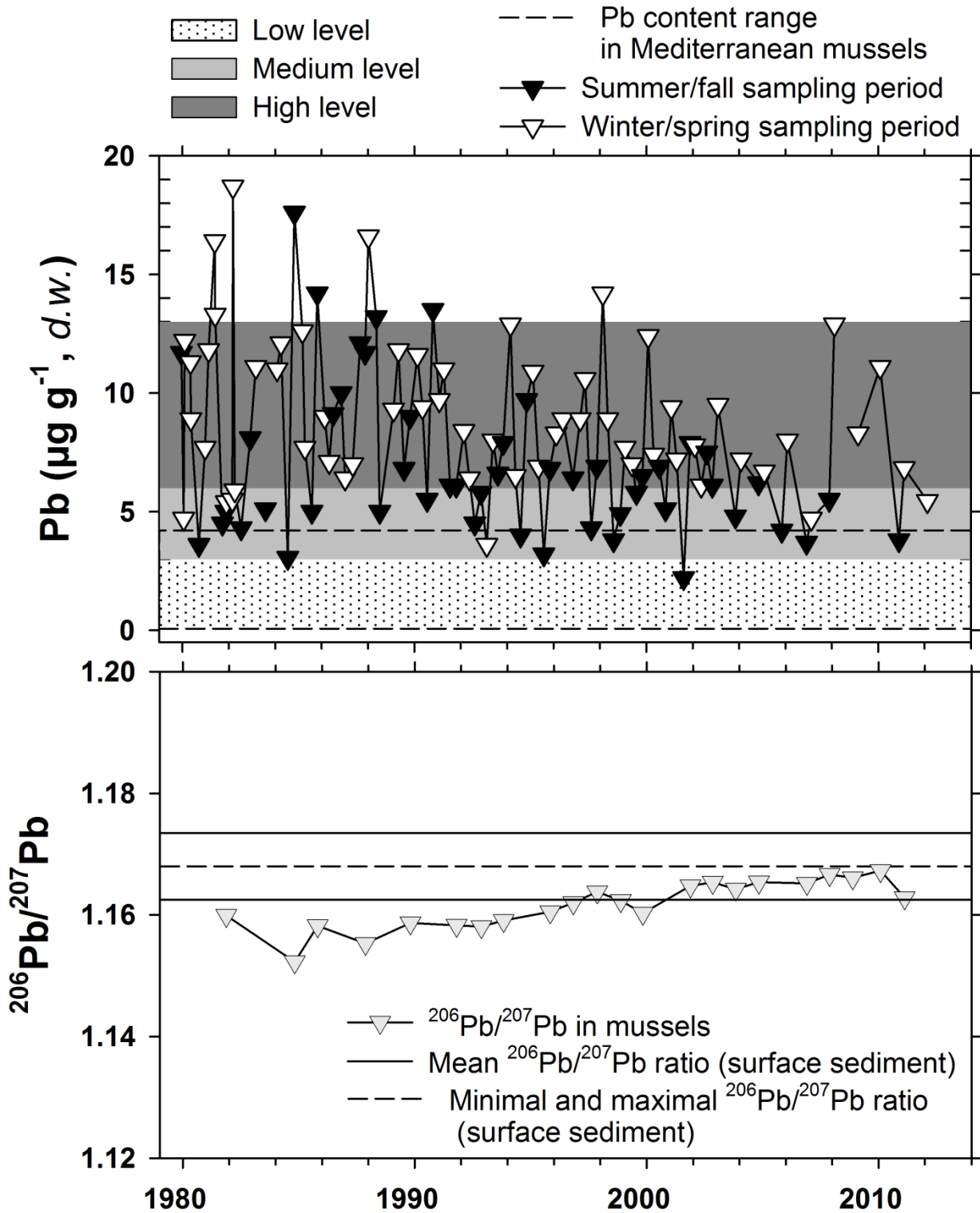


Figure VI-4: Pb content in mussels sampled in summer/fall and winter/spring periods (respectively close and open circle). The filled areas represent the compared level in mussels of American coast (see text for more details). The dotted line represents the range of Pb content in Mediterranean mussels. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (close diamond) is compared to the average and range of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio variation in surface sediments.

Stations 15 and 23 show similar depth profiles of Pb content and isotopes ratio (*Fig. VI-3* and *D.1*). Surface layers (0-15 cm) had quasi-constant Pb contents (92 ± 6.9 and $65 \pm 5.4 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively) with the ^{anthropogenic}Pb signature. Deeper, both cores display decreasing Pb concentrations along with increasing $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratios, reaching the local background of the Toulon Bay ($\sim 13.6 \mu\text{g g}^{-1}$, (Tessier et al., 2011)) and typical signature of natural Pb.

The accumulation of ^{anthropogenic}Pb in the first 10-12 cm (corresponding to the past 50-70 years) at the stations 12, 15 and 23 confirmed a main common historical pollution event. Dispersion of these Pb contaminated particles (and associated pollutants (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014b; Pougnet et al., 2014)) probably is still a major source of pollution in the more distal parts of the bay. This ongoing pollution spreading is most probably activated by natural (storm, waves, ...) or anthropogenic (large boat traffic, harbour activities, ...) resuspension of the polluted sediments in the north part of the Toulon Bay, followed by particles transport-settling-resuspension processes driven by bottom water hydrodynamics (Duffa et al., 2011; Dufresne et al., 2014).

VI-2.2. *Pb content and source in mussels*

The Pb concentrations in mussels from 1979 to 2012 ranged from 2.2 to $18.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (dried weight, average value: $8.1 \pm 3.4 \mu\text{g g}^{-1}$, $n = 110$; *Fig. VI-4*). These values were much higher than those measured in the same species along the French Mediterranean coast ($1.0 \mu\text{g g}^{-1}$, on average (Andral et al., 2004)) or Italian coast (0.07 to $4.2 \mu\text{g g}^{-1}$, (Spada and Annicchiarico, 2013)), and equalled or even exceeded the highest levels recorded on a large scale survey of the Western Mediterranean coastal waters (Benedicto et al., 2011). Except the 1985-1991 period, it appeared that Pb content in mussels was systematically higher in winter/spring period than summer/fall due to biological dilution during reproduction cycles (Couture et al., 2010). Comparing to the pollution levels of the mussel watch program on the American coast (low: $0-3 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{g}^{-1}$; medium: $4-6 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{g}^{-1}$; high: $7-13 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{g}^{-1}$, (Kimbrough et al., 2008)), most of the mussels sampled in summer/fall fell in the 'medium' range while mussels sampled in spring/winter period were in the 'high' range, or even overpassed this limit. Apart from such intra-annual variation, the long-term Pb accumulation in mussels seemed to slightly decrease, inversely to the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio which tended to increase, still being in the range of ^{anthropogenic}Pb values (*Fig. VI-4*). A similar trend was observed for mussels (*Mytilus edulis*) from sites along the French Atlantic coast (Couture et al., 2010): The

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in Toulon mussels ($\sim 1.162 \pm 0.004$, $n = 22$) was close to that reported in the literature (~ 1.167 in the Norman-Breton Gulf, ~ 1.161 in the Seine Estuary (Couture et al., 2010)). Labonne et al. (2001) have evidenced 3 isotopic domains in Thau lagoon mussels, corresponding to 3 spatial areas: sea ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.170-1.176$), harbour ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.162-1.169$) and coastal runoff/chemical-impacted zones ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.158-1.161$). This last specific signature corresponded to the $^{\text{anthropogenic}}\text{Pb}$ signal measured in both Toulon Bay sediments and mussels, which suggest that mussels are exposed to similar Pb source.

The observed very high levels of $^{\text{anthropogenic}}\text{Pb}$ in mussels could be of serious concern, especially as the observed Pb levels often overpassed the French limit for mussel consumption ($7.5 \mu\text{g g}^{-1}$; (Ifremer, 2006; INERIS, 2013)). The common evolution of Pb isotope signatures encountered both in sediments and mussels from the Toulon Bay suggest a close link between these compartments.

VI-2.3. Tracking Pb sources and Pb remobilization mechanisms

Different source-specific Pb isotope signatures from the literature were plotted to define the domains of variations for the main Pb sources (*Table D.1*; *Fig. D.2*) and the results obtained for Toulon Bay sediments, mussels and surface seawater were then compared to these various sources (*Fig. VI-5*). The deeper layers at stations 12, 15 and 23 showed $^{\text{natural}}\text{Pb}$ signatures. All the other sediment samples had typical $^{\text{anthropogenic}}\text{Pb}$ signatures. When compared to previously published data (*Fig. VI-5*), this quite characteristic signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.166 \pm 0.003$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.475 \pm 0.001$, $n = 56$) is common to the domains of industries (metal refinery), European coal and urban wastes. Such Pb isotopic ratios were also close to those of ore deposits in Italia ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.161$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.474$) and Spain ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.167$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.472$) (Hopper et al., 1991).

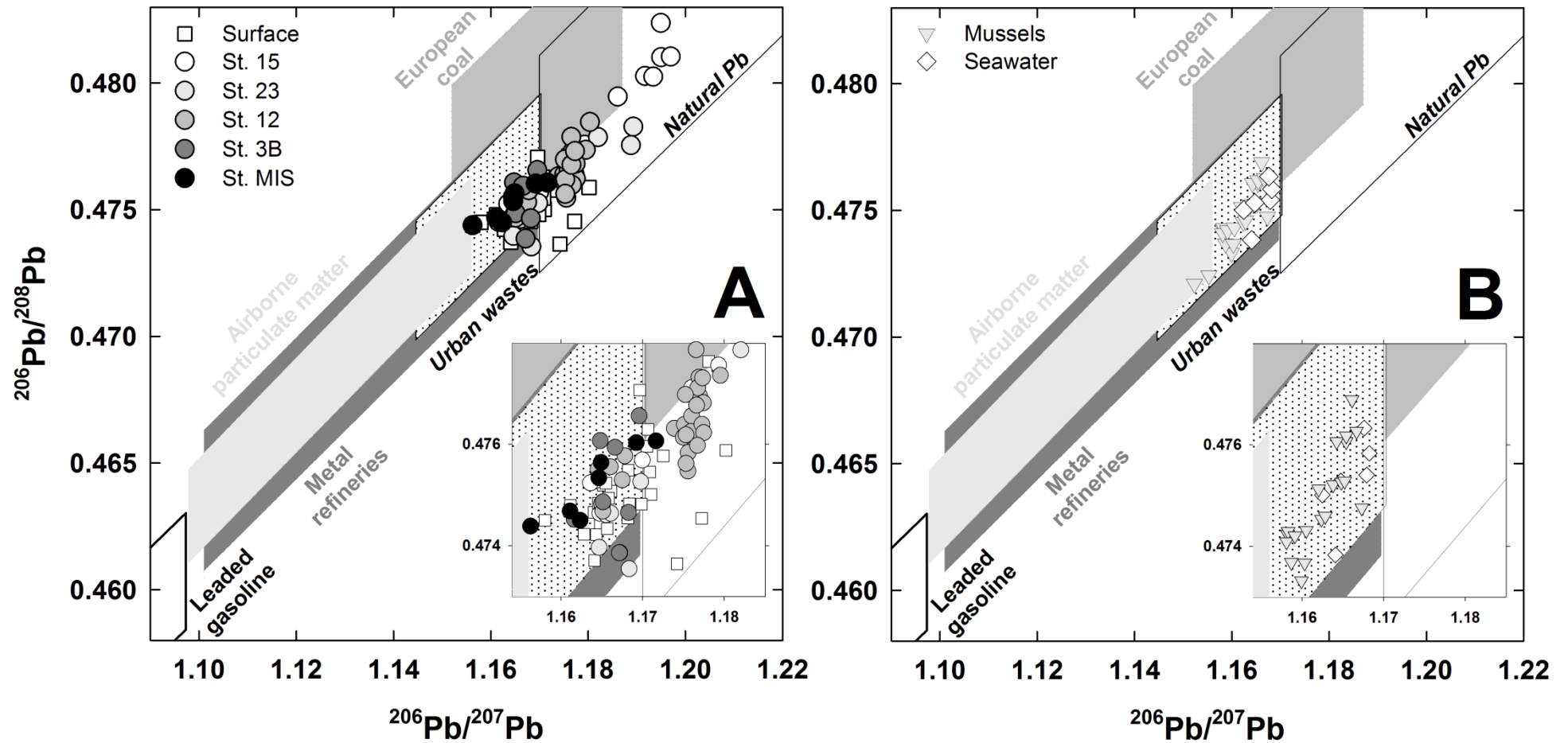


Figure VI-5 : $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio as a function $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio for Toulon bay sediments (circle and square illustrating interface sediments core and surface sediments, respectively), seawater (open diamond) and mussels (cross) samples in comparison to the range of variation of various Pb sources from literature (Fig. D.1 and Table D.1).

As the ^{anthropogenic}Pb signature appeared to significantly differ from that of ^{natural}Pb, it is possible to estimate the contribution of the Pb pollution in sediments, using a binary mixing model (Monna et al., 1997), according to the following equation:

$$X_i = \frac{i(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}) - \text{natural}(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})}{\text{anthropogenic}(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}) - \text{natural}(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})}$$

where X_i is the percentage contribution of ^{anthropogenic}Pb source in sample i ; $i(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})$, ^{anthropogenic}(²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) and ^{natural}(²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) are the isotopic signatures in the sample i and the main identified Pb sources in Toulon Bay, respectively.

The spatial distribution of X_i values in surface sediments of the Toulon Bay (*Fig. D.4*) clearly showed the generally dominant contribution of the ^{anthropogenic}Pb source, being at least of 43% in the large bay and >99% in the small bay.

The slight increase in ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb observed in mussels to reach ^{anthropogenic}Pb value since the 1990s^h (*Fig. VI-4*), could partly reflect the decrease of the contribution of leaded gasoline (^{gasoline}Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1.0941±0.0012 and ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb = 0.4614±0.0002 (n = 5)) (Monna et al., 1997) due to the progressive substitution of leaded gasoline since the 1990s and its total prohibition in 2000. However, the Pb isotope ratios in mussels in the early 1980s suggest that the contribution of ^{gasoline}Pb (compared to ^{anthropogenic}Pb using a binary mixing model equation similar to eq.1)) has decreased from 18% in 1980s to an extremely low level (<0.5%) since 2004. Accordingly, the observed Pb isotope signals provide clear evidence that the local ^{anthropogenic}Pb pollution has always been greatly dominant, even during the period of leaded gasoline use.

However, the exact pathway between polluted sediments and mussels did not become obvious, considering the various mechanisms controlling metal absorption by mussels and other bivalves, which can involve (i) direct assimilation of dissolved metals (Markich and Jeffree, 1994; Roditi et al., 2000; Bollhöfer, 2012), (ii) ingestion of metal-contaminated phytoplankton (Wang et al., 1995), (iii) ingestion of polluted particles (e.g. sediments) (Gagnon and Fisher, 1997) or (iv) mixed mechanisms (Chong and Wang, 2000; Ke and Wang, 2002; Strady et al., 2011).

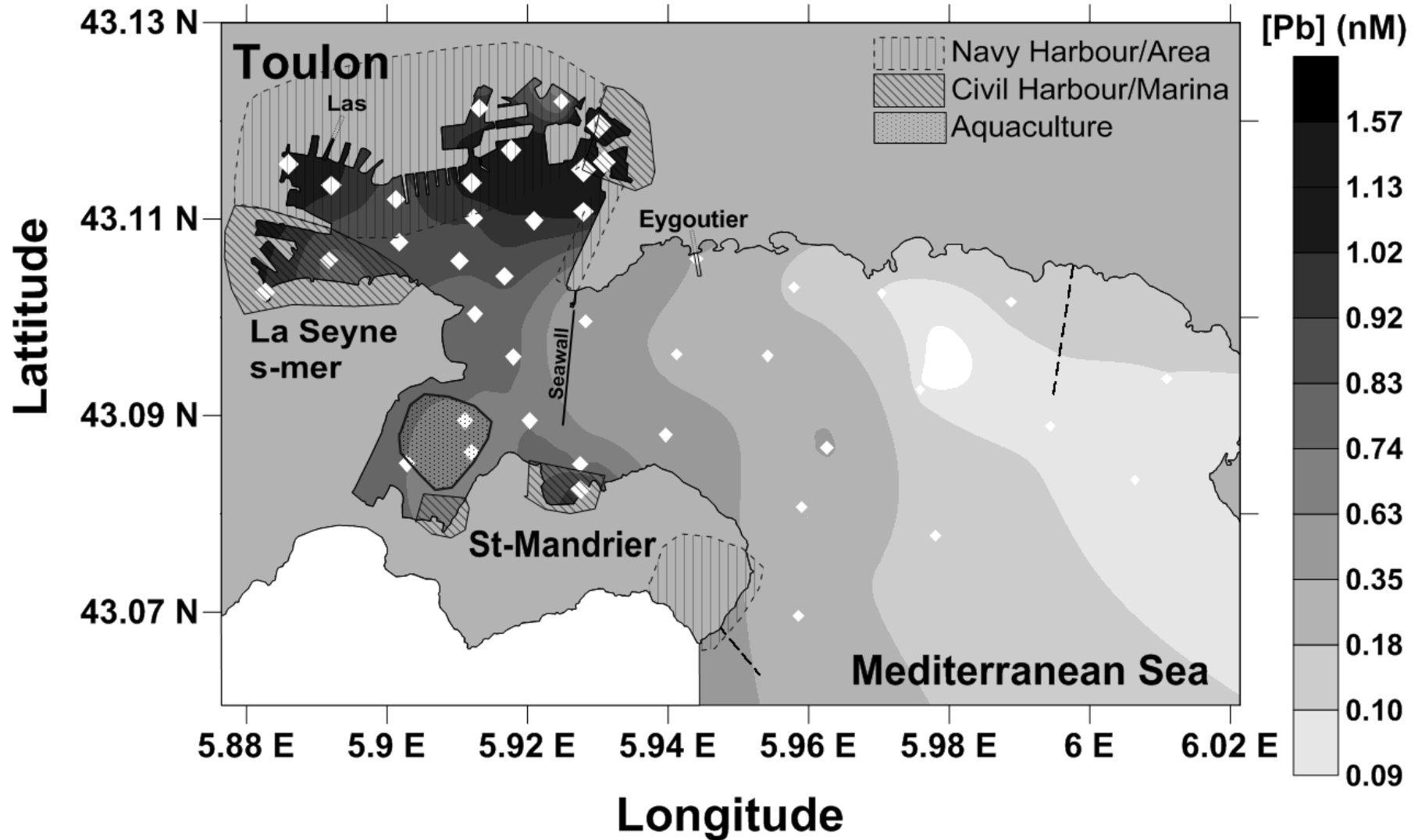


Figure VI-6 : Dissolved Pb concentration in surface seawater at 40 stations of Toulon Bay. The diamond size is proportional to the concentration. A contour map was regenerated by kriging method and the scale layers represent the statistical distribution (centiles) of the concentration range.

The two mapping campaigns provided a first view on the spatial distribution of dissolved Pb levels in surface water of the Toulon Bay. The dissolved Pb concentrations measured in Winter 2014 were up to 29 times greater than those in unpolluted Mediterranean waters (0.085 nM, (Morley et al., 1997)) and confirmed previous observations showing that the Toulon Bay water is strongly contaminated in Pb (*Fig. VI-6*; (Casas et al., 2008; Jean et al., 2012)). The highest Pb concentrations in surface water occurred in harbour/marina areas (*Fig. VI-6*), coinciding with higher Pb contents in sediments (*Fig. VI-2*). Results obtained in summer 2013 (data not shown) displayed similar trends. The total vs. dissolved Pb concentrations (slope = 1.97, $r^2 = 0.86$, $n = 80$) showed an equi-repartition of this trace metal between dissolved and particulate fractions (K_d value $\sim 5 \times 10^5 \text{ kg L}^{-1}$, considering an average SPM concentration of 2 mg L^{-1}), confirming its high affinity for particles (Baskaran and Santschi, 1993; Botelho et al., 2002). The 6 surface seawater samples collected at various places of Toulon Bay (*Fig. VI-1*) to assess seawater Pb isotopic signature covered a representative range of concentrations (0.2-1.8 nM). Their corresponding Pb isotopic signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.166 \pm 0.002$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.475 \pm 0.001$, $n = 6$) appeared to fall exactly in that of ^{anthropogenic}Pb (*Fig. VI-5*). Even if these results did not allow distinguishing the preferential mussel's assimilation pathway between dissolved and particulate Pb fractions, common spatial distribution and isotope signals strongly support the existence of a direct link between the Pb contamination of Toulon Bay's water column and polluted sediments, which could originate both from trace metals diffusive flux through the SWI (Gallon et al., 2004) or remobilisation during sediment resuspension (Caetano et al., 2002).

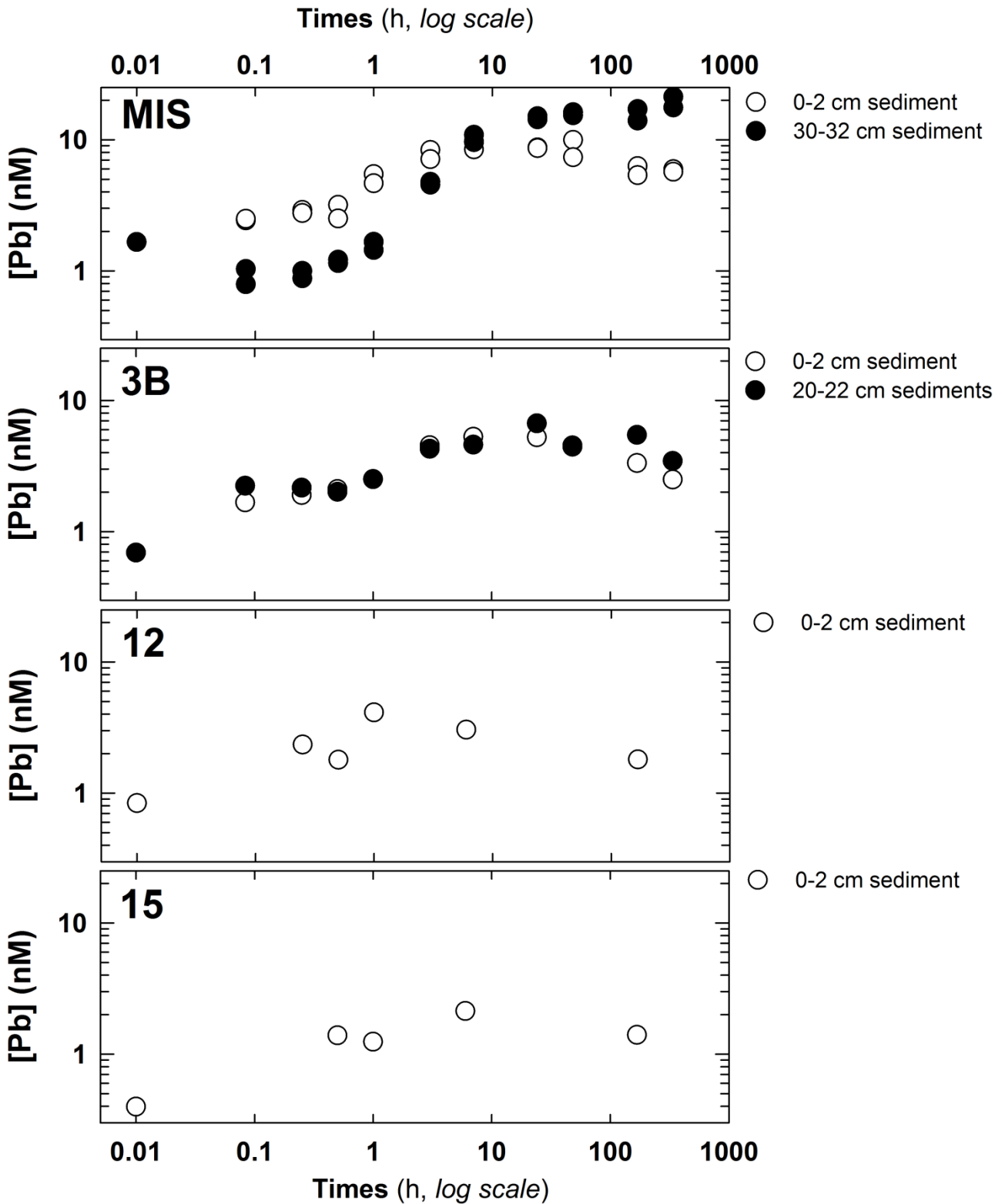


Figure VI-7 : Time variation of dissolved Pb concentration released during sediments resuspension simulation experiments using sediments from stations MIS, 3B, 12 and 15. Open and close symbols represent surface and deep sediments, respectively (see text for more details).

The obtained kinetic of Pb remobilisation during simulated resuspension of different Toulon Bay sediment reveal both common points and sediment-specific responses (*Fig. VI-7*). As expected, the measured physico-chemical parameters (pH, Eh, O₂...) remained stable all along the experiments (data not shown), maintaining oxic conditions, even if a slight acidification was noticeable after few days (e.g. surface sediment from station 3B, *Fig. D.3*). Confirming previous results, concentrations of Pb initially measured at each site (time of 0.01 h, *Fig. VI-7*) reflected the pollution pattern in Toulon Bay's waters observed during the mapping campaign, following a south-north gradient from 0.40 to 1.65 (station 15 and MIS, respectively). From this initial status, resuspension of surface/suboxic sediments (0-2 cm layer from the 4 stations, characterized by Eh values ranging from -105 to -2 mV_{ENH}) systematically induced significant Pb remobilisation, reaching maximal values after few hours of contact time, probably due to desorption processes. The Pb release from sediment increased the initial Pb concentration by up to 5-13 folds, reaching levels as high as 9.9 nM (i.e. 120 fold the level in unpolluted Mediterranean waters (Morley et al., 1997)), although the proportion of Pb remobilization from the solid fraction remained low (0.15 to 0.5%, n = 6). Deep sediment (20-22 cm) from station 3B presented quasi-similar behaviour as surface sediments from the same site (*Fig. VI-7*). As previously discussed (section VI-2.1.), sediments from this area were submitted to reworking and partial mixing, resulting in a burying of the pollution (*Fig. D.1*) but also of the diagenesis processes, with a sulfidic layer appearing only at -30 cm (Dang et al., 2014). For all these sediments, the rapid Pb remobilisation was systematically followed by Pb removal after days to weeks of contact time (*Fig. VI-7*). Contrarily, resuspension of the deep/anoxic sediment layer (30-32 cm) from station MIS induced a first rapid removal until 1h of contact time, followed by a continuous remobilisation reaching the highest recorded Pb level (22 nM). This succession of Pb remobilisation/removal steps reflects adsorption/desorption and/or co-precipitation/dissolution processes at different scales, which can partly be explained by the variations of the other parameters. For example, the *Fig. D.3* represents the temporal variations of pH and dissolved Pb, Fe and Mn concentrations for the surface sediment (0-2 cm) from station 3B. The expected, nearly immediate increase in dissolved metal concentrations due to porewater dilution was calculated from measured concentrations in porewater (Dang et al., 2014) and from sediment porosity. The obtained results support important porewater contribution to measured dissolved Fe and Mn concentrations in the batch experiment, as suboxic porewater was enriched in Fe^{II} and Mn^{II}, due to Fe and Mn (oxy)hydroxides reduction by early diagenesis (Dang et al., 2014). If Fe is rapidly scavenged

(~15 min) due to known fast kinetics of reoxydation and precipitation in oxygenated seawater, Mn remained in dissolved phase for a longer time (~7 h) before being removed following the same processes. Such differences in Fe and Mn precipitation kinetics have already been observed in previous studies (Rose and Waite, 2003; Morgan, 2005). Concerning Pb remobilisation kinetic, the rapid release within 5 min, noticeable on most of the performed experiments (*Fig. VI-7* and *D.3*), could be attributed to a fast solid/liquid repartitioning, as described by a K_d partition coefficient (Turner et al., 2006). This Pb weakly-bound fraction was assumed as the "labile" fraction whose release mechanism was related to cation exchange reactions (Cappuyns and Swennen, 2008). Then, Pb appeared to be continuously released, probably from a more strongly particle-bound fraction (Cappuyns and Swennen, 2008) until ~7 h after which Mn oxides started to precipitate. As Mn oxides are known to be efficient Pb carrying phases in sediments (Eggleton and Thomas, 2004), Pb adsorption onto freshly precipitated Mn oxyhydroxides could explain the systematic Pb removal observed for the longest contact times with all the studied surface sediments (*Fig. VI-7*). The noticeable discrepancy observed for the deep/anoxic sediments from station MIS could be attributed to the involvement of sulfidic phases, acting as binding phases prior to be reoxydized within minutes to hours (Eggleton and Thomas, 2004; Cappuyns and Swennen, 2008). This scenario highlights that Pb precipitated and definitively fixed as diagenetic sulphides in anoxic sediments, is released into the oxic water column within hours or days of resuspension.

Therefore, any scenario inducing resuspension of Pb contaminated surface sediments will lead to a non-negligible Pb remobilisation, resulting in both increased particulate and dissolved Pb concentrations, which can further be bio-accumulated by filtering organisms such as mussels. In coastal systems such as the Toulon Bay, which are constantly submitted to various forcing and sediment perturbation (e.g. storm/waves, tidal current, bioturbation, ship traffic/trawling, dredging, harbour infrastructure building, ...), such processes are more than probable to play an important role on surface water quality, although it remains difficult to quantify their respective contributions. It is, however, evident from sediment contamination mapping and hydrodynamic studies that resuspension processes actually participate to the export of contaminants to the open sea (Pougnat et al. 2014, Dufresne et al., 2014), probably inducing noticeable toxicological/ecological impacts on various marine organisms (Vale et al., 1998; Vicente-Martorell et al., 2009; Roberts, 2012).

VI-3. Conclusions

The obtained results on Pb distribution in sediments, water and stable Pb isotopic signatures clearly evidenced the impact of historical pollution and the dispersion of this pollutant stock over the whole bay, together with other accompanying pollutants (e.g. Hg). A specific anthropogenic Pb isotopic signature in Toulon Bay was revealed ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.166 \pm 0.003$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.475 \pm 0.001$), close to the southern European ore deposit signatures (Italy and Spain). Different factors, either natural (storms, waves, bioturbation) or anthropogenic (ship movement, dredging) most probably explained Pb export (1) to the more distal surface sediments of the bay and also (2) to other compartments such as water column through remobilisation (as illustrated by sediment resuspension experiments) and biota. Combining the spatial distribution of Pb concentrations in surface water and sediments of the Toulon Bay, isotope signatures in water, sediment and mussels and our observations on Pb release during sediment resuspension clearly supports Pb transfer between these compartments. This study confirmed the vulnerability of the Toulon Bay ecosystems in particular, and those of many coastal areas worldwide affected by Pb contamination, which can further affect both ecosystem and Human health, given that Toulon Bay mussels are still consumed, despite their Pb levels in reaching sanitary limits.

VI-4. Bilan du chapitre

Les résultats obtenus dans le cadre de ce chapitre ont permis d'identifier les sources principales de la pollution au Pb dans les sédiments de la Rade de Toulon, pollution qui s'est ensuite propagée à l'ensemble de la Rade probablement par des processus de transfert hydro-sédimentaire. De plus, la signature isotopique particulière des sédiments de la Rade de Toulon a été retrouvée d'une part dans la colonne d'eau et d'autre part dans les moules de la baie du Lazaret. Il semble donc indéniable qu'il y ait un lien entre ces 3 compartiments environnementaux, entre lesquels le Pb (et probablement d'autres polluants) se déplace. La généralisation de ce risque à d'autres contaminants semble réaliste et la situation de la rade de Toulon apparaît préoccupante. Les mécanismes de mobilisation du Pb des sédiments vers les autres compartiments peuvent être liés à un flux diffusif dû au gradient de concentration entre l'eau interstitielle/colonne d'eau (Chapitre V) mais surtout à sa désorption lors de la remise en suspension de sédiments contaminés tels que cela a été démontré dans ce chapitre (Section VI-2.3.). Ce dernier processus, couplé au transport hydrodynamique par des courants de fond semble être la cause de l'étendue de la dispersion du stock de Pb historiquement du nord de la

petite rade (zone militaire, notamment soumise au sabordage des bâtiments militaires de la Marine Nationale) à toute la rade. La contamination à grande échelle des sédiments de surface amplifie les flux de contamination, que cela soit d'une manière passive ou active. Si les résultats obtenus pour Pb sont assez convaincants, de nombreuses questions restent posées notamment pour d'autres contaminants présentant des niveaux de contaminant tout aussi problématiques (ex. Cu, Hg, TBT, PCB153), mais susceptibles d'être soumis à des voies de transfert assez différentes de par leur réactivité chimique particulière et/ou à une importance encore plus grande des processus diagénétiques (ex. méthylation d'Hg, débuthylation de TBT) et/ou à des apports modernes continuant à détériorer la situation (ex. Cu utilisé comme biocide dans les peintures anti-fouling).

Ces résultats qui apportent un éclairage nouveau sur les risques potentiels liés à la contamination sédimentaire des sédiments de la Rade de Toulon (et plus généralement de toute zone côtière anthropisée) devraient aider les gestionnaires à engager de nouvelles réflexions et études pour trouver des solutions de protection et de remédiation afin d'améliorer la qualité de cet écosystème. L'avenir des sédiments contaminés reste toutefois étroitement lié à celui des activités économiques de la région (touristiques, aquacoles ou militaires).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la dynamique sédimentaire des métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon. Cette étude a bénéficié des résultats du projet CARTOCHIM, notamment du travail de cartographie de la contamination des sédiments de surface réalisé dans le cadre de la thèse d'Erwan Tessier (2012). Le stock très important de polluants dans les sédiments de la Rade de Toulon a en effet imposé de mieux comprendre les processus pouvant mobiliser ces polluants et leurs transferts dans cet écosystème particulier.

La particularité de cette étude a été le large spectre des éléments et espèces chimiques étudiés sur un grand nombre d'échantillons, répartis dans différents compartiments (colonne d'eau, eau surnageante, sédiment/eau interstitielle, moules), dans le temps (suivi temporel) et l'espace (différentes stations définies lors du projet CARTOCHIM). Des outils analytiques et de modélisation ont été développés de manière complémentaire afin d'améliorer la description du fonctionnement du système. Cette étude n'a pu voir le jour que grâce à l'implication sans faille du LASEM et des moyens logistiques (bateaux, plongeurs) de la Marine Nationale, aux financements de l'Université de Toulon, de TPM et de MERMEX-C3A, et aussi grâce à la collaboration de différents laboratoires partenaires (RBI-Zagreb/Croatie, EPOC-Université de Bordeaux, Ifremer-Nantes et La Seyne-sur-mer, IRSN-La Seyne-sur-mer, CAM-Université de Lausanne, ...). Ainsi, 11 campagnes de prélèvement de sédiments et de la colonne d'eau, réparties sur 3 stations (notamment station 12) ont généré plus de 300 échantillons de sédiments (et autant d'eaux interstitielles) et une centaine d'échantillons de la colonne d'eau. Deux campagnes de prélèvement d'eau de mer de surface pour cartographier la contamination dissoute de la Rade ainsi que le suivi mensuel de la qualité d'eau sur 3 points de la Rade pendant 18 mois ont généré près de 270 échantillons d'eaux de surface. Des extractions sélectives et parallèles (ascorbate, HCl 1M, NaOH 0.1 M, eau régale) ont été appliquées sur 150 sédiments. Enfin, deux expériences de remise en suspension de sédiments ont été réalisées sur des sédiments de surface et de profondeur issues des stations 3B et MIS, à différents ratios solide/liquide pour la station 3B et en testant une configuration avec ou sans lumière naturelle pour la station MIS, en suivant la cinétique de remobilisation pendant 2 semaines de différents éléments (traceurs diagénétiques, COD, éléments traces, ...) soit plus de 170 échantillons. Pour tous ces types d'échantillons recueillis, le traitement a été optimisé

afin de prévenir des modifications possibles, que cela soit d'un point de vue du temps (traitement et conservation immédiats, stockage jusqu'à l'analyse) ou du flaconnage (flacon adapté à l'espèce ciblée). Les échantillons ainsi obtenus ont été analysés afin de déterminer les concentrations d'une grande diversité d'espèces chimiques (C (organique/inorganique), N (total, ammonium), P (SRP), Si (silicate active), 26 éléments inorganiques (majeurs, traces)) ainsi que d'étudier qualitativement la matière organique (spectroscopie optique, distribution par taille,...).

Ces efforts de prélèvement et d'analyses physico-chimiques ont permis (i) d'évaluer la distribution et la dynamique des éléments nutritifs et des éléments traces dans les sédiments de la Rade de Toulon, (ii) d'identifier les mécanismes contrôlant leur mobilité sédimentaire et à l'interface eau/sédiment, (iii) de décrire les transferts potentiels entre les sédiments et d'autres compartiments environnementaux (colonne d'eau, organismes filtreurs).

La matière organique sédimentaire apparaît être une force motrice de l'activité diagénétique. L'apport de matière organique terrestre (lessivage des bassins versants autour de la Rade) et marine (bloom planctonique) et la hausse de la température semblent participer significativement aux variations saisonnières des réactions diagénétiques. La matière organique est minéralisée et ses éléments constitutifs ainsi que ceux utilisés comme transfert d'électron sont mobilisés dans l'eau interstitielle. Le processus de minéralisation a été également étudié par l'analyse élémentaire et les propriétés optiques de la matière organique réfractaire, permettant de distinguer et d'implémenter le modèle conceptuel PWSR avec deux pools de matières organiques dans des sédiments suboxiques et anoxiques.

Utilisés comme accepteur d'électron pour minéraliser la matière organique, les (oxy)hydroxydes de Mn et Fe sont réduits, libérant ainsi des éléments préalablement adsorbés ou incorporés. Ce processus apparaît en grande partie responsable de la mobilisation des métaux traces, ainsi que de l'arsenic et du phosphore dans les sédiments suboxiques. Cette grande mobilité proche de l'interface eau/sédiment pourrait induire un flux diffusif continu de ces éléments vers la colonne d'eau. Dans les sédiments profonds, les sulfates sont réduits par les bactéries sulfato-réductrices en sulfures dissous qui, de par leur forte affinité vis-à-vis des éléments chalcophiles, devraient les piéger sous formes de sulfures insolubles. Cependant, certains éléments (notamment As, Cu, Pb...) ont montré une mobilité inattendue dans ces conditions, à des périodes de forte production de sulfures et de carbone organique dissous. La modélisation par le logiciel PHREEQC, en essayant de simuler le comportement (distribution

entre phases solide et dissoute: adsorption, précipitation, complexation, compétition) d'As, Cu et Pb dans ces conditions a suggéré un contrôle important de la mobilité de ces éléments par le cycle de C et S, soit par des processus de complexation (par des ligands organiques et polysulfures) soit par précipitation (en minéraux sulfure).

Si les flux diffusifs à l'interface participent à la redistribution des polluants dans la Rade, ils ne permettent pas à eux seuls d'expliquer la dispersion des contaminants dans les sédiments à l'échelle de la Rade entière (Tessier, 2012) (ex. *Fig. V-1* et *VI-2* montrant la cartographie de surface d'Ag et Pb). La remise en suspension des sédiments constitue certainement le vecteur de transfert le plus important, contribuant toujours actuellement à redistribuer des sédiments historiquement pollués au reste de la Rade, par des mécanismes d'érosion/remise en suspension/transfert hydrodynamique/sédimentation... Différents processus naturels (houle, tempête) ou anthropiques (passage des bateaux, dragage, travaux maritimes, ...) peuvent entraîner cette remise en suspension, avec des fréquences, durées et intensités d'érosion très variables, restant pour le moment difficilement modélisables. Comme cela a été démontré par les expériences réalisées en laboratoire, la remise en suspension de sédiments pollués peut entraîner une remobilisation significative des polluants, par le biais de processus de désorption, amplifiant la contamination de l'eau de mer de la Rade de Toulon.

L'analyse des teneurs en Pb et de sa signature isotopique a permis de démontrer que la source majeur de Pb (et probablement d'un grand nombre de polluants associés) provenait des sédiments situés au nord de la petite Rade, dans les zones militaires. Ce stock très important de pollution enfoui sur des dizaines de cm a pour principale origine les événements historiques liés à la 2nde guerre mondiale et notamment au sabordage de la flotte française en 1942. Cette signature spécifique a été retrouvée dans les sédiments de surface d'une grande partie de la Rade, ainsi que dans l'eau de mer de surface, ce qui conforte les hypothèses de transfert de ces polluants dans la Rade.

La mobilité des polluants dans les sédiments induit d'une manière directe ou indirecte leur forte concentration dans la colonne d'eau. L'impact sur les organismes vivants dans cet écosystème est donc très probable. L'analyse des teneurs en Pb et de sa signature isotopique dans des échantillons issus de la banque de moules collectées depuis 1979 par l'IFREMER a démontré sans nul doute que l'accumulation importante de Pb dans les tissus de ces organismes filtreurs avait pour origine la contamination sédimentaire, indiquant ainsi pour la première fois un lien très clair entre ces différents compartiments environnementaux.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse suggèrent cependant de poursuivre certaines investigations, dans le but de mieux comprendre les processus de mobilisation de ces éléments et les risques encourus pour l'écosystème:

✚ La distribution des contaminants au sein de phases solides telles que les sédiments est souvent étudiée à l'aide d'extractions avec des solutions ciblant une phase spécifique. Ces méthodes sont normalisées pour des sols et l'efficacité pour des sédiments, notamment anoxiques, est peu documentée. La compréhension de la distribution d'un élément dans des sédiments est pourtant indispensable à l'évaluation de sa mobilité. Des outils sophistiqués de spectroscopie (EXAFS et XANES) pourraient s'avérer complémentaires, même si leur accès est limité.

✚ Si les connaissances acquises au cours du projet CARTOCHIM et de cette thèse démontrent sans conteste le niveau de contamination très problématique des sédiments de la Rade de Toulon, il reste pour autant encore à ce stade relativement délicat de prédire l'évolution de cet état. Un travail associant (1) des données géochimiques déjà acquises (ex. cartographie de la contamination chimique, granulométrie des sédiments, ...), (2) les outils de modélisation hydro-sédimentaire développés par l'IRSN et l'IFREMER, à (3) de nouvelles connaissances (ex. évaluation des flux de polluants chimiques apportés par les principaux tributaires, tests d'érodabilité du sédiment, distribution granulométrique des polluants et vitesse de chute, ...) devrait être engagé afin d'implémenter les modélisations existantes de manière à pouvoir prédire l'évolution future de la contamination sédimentaire tout en identifiant les processus majeurs contrôlant la redistribution des polluants dans la Rade. Ces connaissances pourraient également s'avérer utiles pour trouver des solutions de protection voire de remédiation de cet écosystème.

✚ Pour mieux caractériser les processus de dégradation de la matière organique, l'étude additionnelle des isotopes stables du C et du N pourrait permettre d'identifier la(les) source(s) et les mécanismes de transformations de la matière organique sédimentaire. L'étude sur la matière organique sédimentaire dans les zones aquacoles de la Rade de Toulon serait également à investir, compte tenu de son origine différente qui pourrait moduler autrement l'activité diagénétique et avoir une interaction particulière avec les ETMM.

✚ La réactivité de la matière organique sédimentaire avec les métaux et métalloïdes dans des conditions anoxiques (en présence de sulfures) n'a pour le moment pas fait l'objet de beaucoup d'études, alors que beaucoup de résultats indiquent qu'elle a certainement un rôle important sur la dynamique sédimentaire de ces éléments traces, comme cela a été démontré

dans d'autres environnements (ex. sol, rivière). Il conviendrait d'établir un modèle de réactivité de la MOS, intégrable aux codes de spéciation chimique, tout en étudiant également les interactions possibles en présence de sulfures dissous (ex. possibilité de formation de fonctions thiols, fortement complexantes vis-à-vis des éléments traces).

✚ Les flux diffusifs et la remise en suspension sont des mécanismes majeurs mobilisant des contaminants à l'interface eau/sédiment. La quantification exacte de ces flux nécessite davantage d'études. Optimiser le modèle de calcul des flux, en prenant en compte les barrières physiques, chimiques et biologiques du flux vers l'interface ainsi que simuler la cinétique de relargage des contaminants lors de la remise en suspension des sédiments pourraient apporter une aide significative pour mieux évaluer les flux réels de contaminants sédimentaires vers la colonne d'eau, par rapport à d'autres sources actuelles (apport atmosphériques, ruissellement, activités nautiques, ...).

✚ Si un lien a été établi entre contamination sédimentaire et contamination d'organismes biologiques tels que les moules par Pb, il reste à comprendre les mécanismes régissant réellement ces transferts, en étudiant notamment cela à une échelle plus fine (i.e. le long d'une chaîne trophique fortement connectée au milieu benthique), en prenant en compte d'autres contaminants potentiellement plus toxiques pour les micro-organismes (ex. Cu) et/ou plus bioaccumulables (ex. Hg), ou encore en s'intéressant à l'influence de la spéciation chimique des métaux/métalloïdes sur ces transferts.

✚ Le couplage entre contaminants chimiques dans les sédiments et activité bactérienne (i.e. diagenèse précoce) a été clairement établi. Pour autant beaucoup de questions restent ouvertes concernant l'inter-relation entre polluants et micro-organismes, par exemple: (1) les niveaux de contamination excessivement élevés dans certaines zones de la Rade altèrent-ils le métabolisme des micro-organismes, voire génèrent-ils une sélection d'organismes plus résistants, (2) comment l'activité bactérienne intervient-elle dans la modification de la spéciation de certains polluants potentiellement très toxiques (ex. méthylation d'Hg, débuthylation de TBT), (3) au cours d'opérations de dragage entraînant d'une part une très forte remise en suspension de sédiments, et d'autre part la mise à jour de sédiments très pollués et anoxiques, des modifications de l'activité bactériennes pourraient-elles amplifier significativement le relargage de certains polluants, augmentant également leur biodisponibilité voire leur bioaccumulation dans la chaîne trophique (ex. CH_3Hg^+),

En outre, face à la problématique de la contamination sédimentaire, des méthodologies adaptées devront être envisagées en fonction des spécificités et de l'utilisation de ces

sédiments, dans le but de restaurer cet écosystème pour atteindre une bonne qualité, comme cela est prévu dans le cadre des directives cadres (DCE, DCSMM). Des méthodes alternatives pourraient être proposées :

✚ Des méthodes *in situ* (i.e. « capping ») consistant à couvrir les sédiments pollués par une barrière physique (une ou plusieurs couches granulaires ou une combinaison avec des géotextiles) pour isoler d'une manière physique, chimique et biologique le stock de contaminants de l'écosystème. Cette méthode, n'entraînant pas une gestion de déchet par la suite, ne peut être appliquée pour des zones portuaires, des zones dont la hauteur d'eau est limitée (EPA, 2005) et des zones en présence d'organismes benthiques protégés (posidonies, coraux...). Des études supplémentaires seraient cependant nécessaires pour étudier les modifications possibles des réactions diagénétiques liés à ce procédé de capping.

✚ Des méthodes *ex situ* (i.e. dragage ou excavation) vont permettre d'enlever le stock de contamination du milieu naturel. Des sédiments pollués dragués étant interdits au clappage en mer, ils doivent être stockés à terre comme déchets. Le coût de l'opération et du stockage est considérable et nécessite donc une valorisation de ces sédiments à terre. Le suivi lors du dragage de la qualité de l'eau est également indispensable, au vu de la grande mobilité des contaminants lors de la modification des conditions physico-chimiques (Vale et al., 1998; Saulnier and Mucci, 2000; Caetano et al., 2002; Spencer et al., 2006), et des techniques de dragage plus propres/sélectives pourraient être développées pour répondre aux spécificités des ports méditerranéens.

L'impact et l'avenir de ces sédiments sont étroitement liés à ceux des activités économiques de la région. Des décisions seront nécessaires et cette étude devrait apporter une aide aux gestionnaires pour bien choisir l'alternative durable pour cet écosystème et cette Rade de Toulon, « rapportée pour exemple comme une des meilleures qu'il y ait » - Bernard Forest de Bélidor¹.



¹ (1698-1761), « Brigadier des Armées du Roi, Chevalier de l'Ordre Royal & Militaire de St Louis, Inspecteur de l'Arsenal de Paris et des Mines de France, des Académies Royales des Sciences de France, d'Angleterre et de Prusse » (Grandjean de Fouchy, 1761).

BIBLIOGRAPHIE

- Académie du Var, 2007. Toulon ville forte - Sept siècles de fortification. Autre temps, 176 pp.
- Allen, H.E., Fu, G., Deng, B., 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1441–1453.
- Alperin, M.J., Albert, D.B., Martens, C.S., 1994. Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4909–4930.
- Alperin, M.J., Martens, C.S., Albert, D.B., Suayah, I.B., Benninger, L.K., Blair, N.E., Jahnke, R.A., 1999. Benthic fluxes and porewater concentration profiles of dissolved organic carbon in sediments from the North Carolina continental slope. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 427–448.
- Alvarez-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. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 973–83.
- Aminot, A., Kérouel, R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins: paramètres et analyses. Editions Quae, 335 pp.
- Andral, B., Stanisiere, J.Y., Sauzade, D., Damier, E., Thebault, H., Galgani, F., Boissery, P., 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Mar. Pollut. Bull.* 49, 704–712.
- Anschutz, P., Chaillou, G., Lecroart, P., 2007. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 447–456.
- Appelo, C.A.J., Van Der Weiden, M.J.J., Tournassat, C., Charlet, L., 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3096–3103.
- Armstrong, F.A.J., 1951. The determination of silicate in sea water. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 30, 149–160.
- Arnal, O., Sauzade, D., Console, J.J., Miralles, F., Chavanon, F., Ravel, C., Emery, E., Beliaeff, B., 2001. Etude en contribution au diagnostic de la qualité microbiologique (sanitaire) de la Baie du Lazaret (Rade de Toulon) au regard des activités conchylicoles. Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise (SIAT) et Ifremer, 61 pp.
- Arnosti, C., Jørgensen, B.B., Sagemann, J., Thamdrup, B., 1998. Temperature dependence of microbial degradation of organic matter in marine sediments: polysaccharide hydrolysis, oxygen consumption, and sulfate reduction. *Mar. Ecol. Progress Ser.* 165, 59–70.

- Ashley, K., Cordell, D., Mavinic, D., 2011. A brief history of phosphorus: from the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere* 84, 737–746.
- Atalay, Y.B., Di Toro, D.M., Carbonaro, R.F., 2013. Estimation of stability constants for metal–ligand complexes containing neutral nitrogen donor atoms with applications to natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 464–477.
- Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L.E., Kochba, M., 2001. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquac. Eng.* 25, 25–33.
- Baker, A., 2002. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Res.* 36, 189–195.
- Balistrieri, L.S., Murray, J.W., Paul, B., 1992. The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington. *Limnol. Oceanogr.* 37, 510–528.
- Baskaran, M., Santschi, P.H., 1993. The role of particles and colloids in the transport of radionuclides in coastal environments of Texas. *Mar. Chem.* 43, 95–114.
- Beck, M., Dellwig, O., Liebezeit, G., Schnetger, B., Brumsack, H.-J., 2008. Spatial and seasonal variations of sulphate, dissolved organic carbon, and nutrients in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 79, 307–316.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Clemente, R., Lepp, N., Dickinson, N., 2010. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environ. Pollut.* 158, 155–160.
- Benedicto, J., Andral, B., Martínez-Gómez, C., Guitart, C., Deudero, S., Cento, A., Scarpato, A., Caixach, J., Benbrahim, S., Chouba, L., Boulahdid, M., Galgani, F., 2011. A large scale survey of trace metal levels in coastal waters of the Western Mediterranean basin using caged mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *J. Environ. Monit.* 13, 1495–1505.
- Berg, C.M. van den, 1984a. conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. *Mar. Chem.* 15, 1–18.
- Berg, C. Van Den, 1984b. Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea. *Mar. Chem.* 14, 201–212.
- Berg, P., Risgaard-Petersen, N., Risgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 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. In: Contrat d'étude pour le Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise, Ifremer et GISPosidonie, Ifremer Publ, La Seyne, pp. 150.
- Besada, V., Manuel Andrade, J., Schultze, F., José González, J., 2011. Monitoring of heavy metals in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast. *Cont. Shelf Res.* 31, 457–465.

- Bethoux, J.P., Boukhary, M.S. El, Ruiz-Pino, D., Morin, P., Copin-Montégut, C., 2005. Nutrient , oxygen and carbon ratios , CO₂ sequestration and anthropogenic forcing in the Mediterranean sea. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 67–86.
- Bianchi, T.S., Rolff, C., Widbom, B., Elmgren, R., 2002. Phytoplankton Pigments in Baltic Sea Seston and Sediments: Seasonal Variability, Fluxes, and Transformations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 369–383.
- Bianchi, T.S., Wysocki, L.A., Stewart, M., Filley, T.R., McKee, B.A., 2007. Temporal variability in terrestrially-derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River and its upper tributaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4425–4437.
- 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). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 167–181.
- Bocher, P., Caurant, F., Miramand, P., Cherel, Y., Bustamante, P., 2003. Influence of the diet on the bioaccumulation of heavy metals in zooplankton-eating petrels at Kerguelen archipelago, Southern Indian Ocean. *Polar Biol.* 26, 759–767.
- Boge, G., Jean, N., Jamet, J., Jamet, D., Richard, S., 2006. Seasonal changes in phosphatase activities in Toulon Bay (France). *Mar. Environ. Res.* 61, 1–18.
- Bollhöfer, A., 2012. Stable lead isotope ratios and metals in freshwater mussels from a uranium mining environment in Australia's wet-dry tropics. *Appl. Geochemistry* 27, 171–185.
- Bostick, B., Fendorf, S., 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 909–921.
- Botelho, C.M.S., Boaventura, R. a. R., Gonçalves, M.L.S.S., 2002. Interactions of Pb(II) with particles of a polluted river. *Anal. Chim. Acta* 462, 73–85.
- Bothe, J., Brown, P., 1999. The stabilities of calcium arsenates at 23+/-1 degrees C. *J. Hazard. Mater.* 69, 197–207.
- Boudreau, B.P., 1997. *Diagenetic models and their implementation*. Springer, Berlin,.
- Boudreau, B.P., 1999. Metals and models: Diagenic modelling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* 22, 227–251.
- Von Breyman, M.T., Brumsack, H., Emeis, K.C., 1992. Depositional and diagenetic behavior of barium in the Japan Sea. In: Pisciotto, K.A., Ingle, J.C., von Breyman, M.T., and Barron, J. eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 651–665.
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. Controls of trace metals in seawater. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 23–47.
- Brzezinski, M.A., 1985. The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.* 21, 347–357.

- Burdige, D.J., 2001. Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters. *Org. Geochem.* 32, 487–505.
- Burdige, D.J., 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chem. Rev.* 107, 467–85.
- Burdige, D.J., 2002. Sediment porewater. In: Hansell, D.A. and Carlson, C.A. eds., *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, Academic Press, pp. 611–663.
- Burdige, D.J., Gardner, K.G., 1998. Molecular weight distribution of dissolved organic carbon in marine sediment pore waters. *Mar. Chem.* 62, 45–64.
- Burdige, D.J., Kline, S.W., Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Mar. Chem.* 89, 289–311.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., 2006. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere* 64, 1421–8.
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M., Sigg, L., 2006. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: influence of pH, type of humic acid, and aluminum. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6015–6020.
- Buschmann, J., Sigg, L., 2004. Antimony(III) Binding to Humic Substances: Influence of pH and Type of Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4535–4541.
- Caetano, M., Madureira, M.-J., Vale, C., 2002. Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: Short-term laboratory study. *Water, Air, Soil Pollut.* 143, 23–40.
- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Sci. Total Environ.* 301, 239–250.
- Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment — Historical Trends. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 67–105.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Bottrell, S.H., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am. J. Sci.* 292, 659–683.
- Capodaglio, G., Coale, K.H., Bruland, K.W., 1990. Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific. *Mar. Chem.* 29, 221–233.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Appl. Geochemistry* 20, 1169–1179.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pH(stat) leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *J. Hazard. Mater.* 158, 185–95.
- Casas, S., Bacher, C., 2006. Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. *J. Sea Res.* 56, 168–181.

- Casas, S., Gonzalez, J.-L., Andral, B., Cossa, D., 2008. Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1543–52.
- Certini, G., Scalenghe, R., Woods, W.I., 2013. The impact of warfare on the soil environment. *Earth-Science Rev.* 127, 1–15.
- Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2993–3003.
- Chappaz, A., Gobeil, C., Tessier, A., 2010. Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 203–214.
- Charlet, L., Chakraborty, S., Appelo, C.A.J., Roman-Ross, G., Nath, B., Ansari, A.A., Lanson, M., Chatterjee, D., Mallik, S.B., 2007. Chemodynamics of an arsenic “hotspot” in a West Bengal aquifer: A field and reactive transport modeling study. *Appl. Geochemistry* 22, 1273–1292.
- Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Appl. Geochemistry* 26, 80–90.
- Chiaradia, M., Cupelin, F., 2000. Behaviour of airborne lead and temporal variations of its source effects in Geneva (Switzerland): comparison of anthropogenic versus natural processes. *Atmos. Environ.* 34, 959–971.
- Chiffolleau, J., Auger, D., Boutier, B., Rozuel, E., Truquet, I., 2004. Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique. Edition Ifremer, 46 pp.
- Chiffolleau, J., Sonke, J.E., Auger, D., Bretaudeau, J., 2008. Le projet ISOMET: Etude de la signature isotopique des métaux dans l’estuaire de la Seine . Une information essentielle pour le traçage et la discrimination des sources et processus., 1–39 p.
- Chong, K., Wang, W., 2000. Bioavailability of sediment-bound Cd, Cr and Zn to the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philippinarum*. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 255, 75–92.
- Chow, T.J., Patterson, C.C., 1962. The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 263–308.
- Claisse, D., 1989. Chemical contamination of French coasts: the results of a ten years mussel watch. *Mar. Pollut. Bull.* 20, 217–218.
- Cleveland, C.C., Liptzin, D., 2007. C:N:P stoichiometry in soil: is there a “Redfield ratio” for the microbial biomass? *Biogeochemistry* 85, 235–252.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2525–2530.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346.
- Cojan, I., Renard, M., 2013. *Sédimentologie*. Dunod, 488 pp.

- Comber, S.D.W., Gardner, M.J., Gunn, A.M., Whalley, C., 1996. Kinetics of trace metal sorption to estuarine suspended particulate matter. *Chemosphere* 33, 1027–1040.
- Communauté d'Agglomération de Toulon Provence Méditerranée, 2013. Contrat de Baie de la rade de Toulon et son bassin versant. 607 pp.
- Cossa, D., Buscail, R., Puig, P., Chiffoleau, J.-F., Radakovitch, O., Jeanty, G., Heussner, S., 2014a. Origin and accumulation of trace elements in sediments of the northwestern Mediterranean margin. *Chem. Geol.* 380, 61–73.
- Cossa, D., Garnier, C., Buscail, R., Elbaz-Poulichet, F., Mikac, N., Patel-Sorrentino, N., Tessier, E., Rigaud, S., Lenoble, V., Gobeil, C., 2014b. A Michaelis–Menten type equation for describing methylmercury dependence on inorganic mercury in aquatic sediments. *Biogeochemistry* 119, 35–43.
- Couture, R.-M., Van Cappellen, P., 2011. Reassessing the role of sulfur geochemistry on arsenic speciation in reducing environments. *J. Hazard. Mater.* 189, 647–652.
- Couture, R.-M., Chiffoleau, J.-F., Auger, D., Claisse, D., Gobeil, C., Cossa, D., 2010a. Seasonal and decadal variations in lead sources to eastern North Atlantic mussels. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1211–6.
- Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2010b. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1238–1255.
- Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2008a. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6508–13.
- Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2008b. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6508–6513.
- Crill, P.M., Martens, C.S., 1987. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 6. Temporal and spatial variations in sulfate reduction rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1175–1186.
- Cros, B., 2011. Le patrimoine militaire de la rade de Toulon : histoire, territorialité et gestion patrimoniale. *Situ Rev. du Patrim.*
- Daesslé, L.W., Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D., Ortiz-Hernández, M.C., 2004. The geochemistry and sources of metals and phosphorus in the recent sediments from the Northern Gulf of California. *Cont. Shelf Res.* 24, 2093–2106.
- Dalias, N., Crouzic, T., Hennequart, F., 2009. Etude sur l'offre et la demande en poissons sauvages et d'élevage sur le territoire de Toulon Provence Méditerranée. 136 pp.
- Dang, D.H., Tessier, E., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.-U., Pfeifer, H.-R., Mounier, S., Garnier, C., 2014. Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: an analytical and modeling approach. *Mar. Chem.* 161, 34–46.
- Danielsson, L., Magnusson, B., 1982. Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Anal. Chim. Acta* 144, 183–188.

- Dedieu, K., Rabouille, C., Thouzeau, G., Jean, F., Chauvaud, L., Clavier, J., Mesnage, V., Ogier, S., 2007. Benthic O₂ distribution and dynamics in a Mediterranean lagoon (Thau, France): An in situ microelectrode study. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 393–405.
- Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 528–550.
- Dehairs, F., Stroobants, N., Goeyens, L., 1991. Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean. *Mar. Chem.* 35, 399–410.
- Díaz-Somoano, M., 2009. Stable lead isotope compositions in selected coals from around the world and implications for present day aerosol source tracing. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1078–1085.
- Dietzel, M., 2005. Impact of cyclic freezing on precipitation of silica in Me–SiO₂–H₂O systems and geochemical implications for cryosoils and -sediments. *Chem. Geol.* 216, 79–88.
- Dixit, S., Van Cappellen, P., van Bennekom, A.J., 2001. Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Mar. Chem.* 73, 333–352.
- Dixit, S., Hering, J.G., 2003. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182–4189.
- Doane, T.A., Horwath, W.R., 2010. Eliminating interference from iron(III) for ultraviolet absorbance measurements of dissolved organic matter. *Chemosphere* 78, 1409–1415.
- Duffa, C., Dufois, F., Coudray, S., 2011. An operational model to simulate post-accidental radionuclide transfers in Toulon marine area: preliminary development. *Ocean Dyn.* 61, 1811–1821.
- Dufresne, C., Duffa, C., Rey, V., 2014. Wind-forced circulation model and water exchanges through the channel in the Bay of Toulon. *Ocean Dyn.* 64, 209–224.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide*. John Wiley & Sons, 393 pp.
- Eggleton, J., Thomas, K. V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973–80.
- Eglinton, T.I., Repeta, D.J., 2003. Organic matter in the contemporary ocean. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 145–180.
- Eisma, D., Bale, A.J., Dearnaley, M.P., Fennessy, M.J., Van Leussen, W., Maldiney, M.-A., Pfeiffer, A., Wells, J.T., 1996. Intercomparison of in situ suspended matter (floc) size measurements. *J. Sea Res.* 36, 3–14.
- Elbaz-poulichet, F., 2005. River inputs of metals and arsenic. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 211–235.
- 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). *Environ. Sci. Technol.* 45, 8642–7.
- Elderfield, H., 2003. Introduction to Volume 6. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 15–17.

Emerson, S., Jacobs, L., Tebo, B., 1983. Trace Metals in Sea Water. In: Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., and Goldberg, E.D. eds., Springer US, Boston, MA.

EPA, 2005. Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites. EPA-540-R-05-012, 236 pp.

Essington, M.E., 1988. Estimation of the standard free energy of formation of metal arsenates, selenates, and selenites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1574–1579.

Fabian, D., Zhou, Z., Wehrli, B., Friedl, G., 2003. Diagenetic cycling of arsenic in the sediments of eutrophic Baldeggersee, Switzerland. *Appl. Geochemistry* 18, 1497–1506.

Falkowski, P.G., 2003. Biogeochemistry of primary production in the sea. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 185–213.

Farmer, J., Eades, L., Graham, M., 1999. The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment. *Environ. Geochem. Health* 21, 257–272.

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. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1757–1762.

Faucherre, N., 1993. Louis XII, François Ier et la défense des côtes provençales. In: *Bulletin Monumental*, pp. 293–301.

Fernandez-Jover, D., Sanchez-Jerez, P., Bayle-Sempere, J., Carratala, A., Leon, V.M., 2007. Addition of dissolved nitrogen and dissolved organic carbon from wild fish faeces and food around Mediterranean fish farms: Implications for waste-dispersal models. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 340, 160–168.

Fisher, J.C., Wallschläger, D., Planer-Friedrich, B., Hollibaugh, J.T., 2008. A new role for sulfur in arsenic cycling. *Environ. Sci. Technol.* 42, 81–85.

Forest de Bélidor, B., 1753. *Architecture hydraulique: l'art de diriger les eaux de la mer & des rivières à l'avantage de la défense des places, du commerce et de l'agriculture. Partie II, Tome II* (Charles-Antoine Jombert, Ed.) Librairie du Roi pour l'Artillerie et le Génie, 663 pp.

Fukushi, K., Sverjensky, D.A., 2007. A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1–24.

Fütterer, D.K., 2006. The solid phase of marine sediments. In: *Marine Geochemistry*, Springer, pp. 1–25.

Gagnon, C., Fisher, N.S., 1997. The bioavailability of sediment-bound Cd, Co, and Ag to the mussel *Mytilus edulis*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54, 147–156.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 225–272.

- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., Alfaro-De La Torre, M., 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3531–3545.
- Galloway, J.N., 2003. The global nitrogen cycle. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 557–583.
- Gao, Y., Leermakers, M., Gabelle, C., Divis, P., Billon, G., Ouddane, B., Fischer, J.-C., Wartel, M., Baeyens, W., 2006. High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT. *Sci. Total Environ.* 362, 266–277.
- Gao, Y., Lesven, L., Gillan, D., Sabbe, K., Billon, G., De Galan, S., Elskens, M., Baeyens, W., Leermakers, M., 2009. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Mar. Chem.* 117, 88–96.
- Garnier, J.-M., Hurel, C., Lenoble, V., Garnier, C., Ahmed, K.M., Rose, J., 2011. Strong chemical evidence for high Fe(II)-colloids and low As-bearing colloids (200nm–10kDa) contents in groundwater and flooded paddy fields in Bangladesh: A size fractionation approach. *Appl. Geochemistry* 26, 1665–1672.
- Gattuso, J., Smith, S., 2011. Coastal zone. *Encycl. Earth*.
- Gaudette, H.E., Eades, J.L., Grim, R.E., 1966. The nature of illite. *Clays Clay Miner.* 13th Natl. Conf., 33–48.
- Gendron, A., Silverberg, N., Sundby, B., Lebel, J., 1986. Early diagenesis of cadmium and cobalt in sediments of the Laurentian Trough. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 741–747.
- Glasby, G.P., 2006. Manganese: predominant role of nodules and crusts. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine Geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 371–427.
- Goldberg, S., Criscenti, L.J., Turner, D.R., Davis, J.A., Cantrell, K.J., 2007. Adsorption–desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zo. J.* 6, 407–435.
- Grandjean de Fouchy, 1761. Eloge de M. De Bélidor. In: *In memoriam - Les Membres de l'Académie des sciences depuis sa création en 1666*, Académie des sciences - Institut de France, Paris, pp. 167–181.
- Grasset, D., 2011. Histoire d'une tragédie navale: Le sabordage de la flotte française Toulon - 27 novembre 1942. *Académie des Sci. Lettres Montpellier*, 203–220.
- Le Guern, C., Baranger, P., Crouzet, C., Bodéan, F., Conil, P., 2003. Arsenic trapping by iron oxyhydroxides and carbonates at hydrothermal spring outlets. *Appl. Geochemistry* 18, 1313–1323.
- Guillon, J.-M., 1989. *La Résistance dans le Var, Essai d'histoire politique*. Doctorat d'Etat, Université de Provence, 1198 pp.
- Haese, R.R., 2006. The biogeochemistry of iron. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine Geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 241–270.
- Haese, R.R., Schramm, J., Rutgers van der Loeff, M.M., Schulz, H.D., 2000. A comparative study of iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments off Uruguay (SW Atlantic). *Int. J. Earth Sci.* 88, 619–629.

- Hamilton, E.I., Clifton, R.J., 1979. Isotopic abundances of lead in estuarine sediments, Swansea Bay, Bristol Channel. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 8, 271–278.
- Hammond, D.E., Giordani, P., Berelson, W.M., Poletti, R., 1999. Diagenesis of carbon and nutrients and benthic exchange in sediments of the Northern Adriatic Sea. *Mar. Chem.*, 53–79.
- Harlavan, Y., Almogi-Labin, A., Herut, B., 2010. Tracing natural and anthropogenic Pb in sediments along the Mediterranean Coast of Israel using Pb isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6576–82.
- Heiss, E., Fields, L., Fulweiler, R., 2012. Directly measured net denitrification rates in offshore New England sediments. *Cont. Shelf Res.* 45, 78–86.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 53, 955–969.
- Helz, G., Tossell, J., 2008. Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4457–4468.
- Hensen, C., Zabel, M., Schulz, H., 2006. Benthic cycling of oxygen, nitrogen and phosphorus. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine Geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 207–240.
- Hirose, K., Dokiya, Y., Sugimura, Y., 1982. Determination of conditional stability constants of organic copper and zinc complexes dissolved in seawater using ligand exchange method with EDTA. *Mar. Chem.* 11, 343–354.
- Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T., Tran, T. V., 2012. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Sci. Total Environ.* 435-436, 487–498.
- Hoffmann, M., Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2012. Bisulfide reaction with natural organic matter enhances arsenite sorption: insights from X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11788–97.
- Hopper, J.F., Ross, H.B., Sturge, W.T., Barrie, L.A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 43B, 45–60.
- Houghton, R., 2003. The contemporary carbon cycle. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on geochemistry*, Elsevier Ltd.
- Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochemistry* 13, 213–233.
- Ifremer, 2006. Réseau de suivi lagunaire du Languedoc-Roussillon: Bilan des résultats 2005. *Raport RSL-06/2006*, 450 pp.
- INERIS, 2013. Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2011. Rapport réalisé pour le Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement, Direction Générale de la prévention des risques (DGPR), 109 pp.

- Ingall, E.D., Van Cappellen, P., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 373–386.
- Ipolyi, I., Fodor, P., 2000. Development of analytical systems for the simultaneous determination of the speciation of arsenic [As (III), methylarsonic acid , dimethylarsinic acid , As (V)] and selenium [Se (IV), Se (VI)]. *Anal. Chim. Acta* 413, 13–23.
- Jacobs, L., Emerson, S., 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet. Sci. Lett.* 60, 237–252.
- Jean, N., Dumont, E., Durrieu, G., Balliau, T., Jamet, J.-L., Personnic, S., Garnier, C., 2012. Protein expression from zooplankton communities in a metal contaminated NW mediterranean coastal ecosystem. *Mar. Environ. Res.* 80, 12–26.
- Jørgensen, B.B., 2006. Bacteria and marine biogeochemistry. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 169–206.
- Jørgensen, B.B., Kasten, S., 2006. Sulfur cycling and methane oxidation. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine Geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 271–309.
- Karuppiah, M., Gupta, G., 1998. Chronological changes in toxicity of and heavy metals in sediments of two Chesapeake Bay tributaries. *J. Hazard. Mater.* 59, 159–166.
- Ke, C., Wang, W.-X., 2002. Trace metal ingestion and assimilation by the green mussel *Perna viridis* in a phytoplankton and sediment mixture. *Mar. Biol.* 140, 327–335.
- Kimbrough, K.L., Johnson, W.E., Lauenstein, G.G., Chrstensen, J.D., Apeti, D.A., 2008. An assessment of two decades of contaminant monitoring in the nation's coastal zone. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 74., 105 p.
- Komada, T., Burdige, D.J., Crispo, S.M., Druffel, E.R.M., Griffin, S., Johnson, L., Le, D., 2013. Dissolved organic carbon dynamics in anaerobic sediments of the Santa Monica Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 110, 253–273.
- Komada, T., Polly, J.A., Johnson, L., 2012. Transformations of carbon in anoxic marine sediments: Implications from $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures. *Limnol. Oceanogr.* 57, 567–581.
- Kononets, M.Y., Pakhomova, S. V, Rozanov, A.G., Proskurnin, M.A., 2002. Determination of Soluble Iron Species in Seawater Using Ferrozine. *J. Anal. Chem.* 57, 586–589.
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701–1710.
- Kramer, C.J.M., 1986. Apparent copper complexation capacity and conditional stability constants in North Atlantic waters. *Mar. Chem.* 18, 335–349.
- La météo de Toulon - Le Baou, 2013. <http://ns9.freeheberg.com/~toulnono/noaa2/rapports>.
- Labonne, M., Othman, D. Ben, Luck, J., 2001. Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France). *Chem. Geol.* 181, 181–191.

- Lafabrie, C., Pergent, G., Kantin, R., Pergent-Martini, C., Gonzalez, J.-L., 2007. Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species-validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 68, 2033–9.
- Lafferty, B.J., Ginder-Vogel, M., Sparks, D.L., 2011. Arsenite oxidation by a poorly-crystalline manganese oxide. 3. Arsenic and manganese desorption. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9218–9223.
- Langner, P., Mikutta, C., Suess, E., Marcus, M.A., Kretzschmar, R., 2013. Spatial distribution and speciation of arsenic in peat studied with Microfocused X-ray fluorescence spectrometry and X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 47, 9706–14.
- Larner, B.L., Palmer, A.S., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2008. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Anal. Chim. Acta* 608, 147–157.
- 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. *Appl. Geochemistry* 25, 1912–1923.
- Laubier, L., 2005. Mediterranean Sea and Humans : Improving a Conflictual Partnership. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 3–27.
- Leaist, D.G., 2007. Mutual diffusion coefficients for binary aqueous solutions of arsenous, arsenic, and malonic acids. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1319–1325.
- Leal, M., Berg, C. Van Den, 1998. Evidence for strong copper (I) complexation by organic ligands in seawater. *Aquat. geochemistry* 4, 49–75.
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J., 2002. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 255, 52–58.
- Lenoble, V., Chabroullet, C., al Shukry, R., Serpaud, B., Deluchat, V., Bollinger, J., 2004. Dynamic arsenic removal on a MnO₂-loaded resin. *J. Colloid Interface Sci.* 280, 62–67.
- Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., Đonlagić, N., Le Poupon, C., Pižeta, I., 2013. Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). *Sci. Total Environ.* 443, 420–428.
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O., Boughriet, a., 2010. On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Appl. Geochemistry* 25, 1361–1373.
- Li, Y.-H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703–714.
- Li, Y., Schoonmaker, J., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 1–35.
- Lin, Z., Puls, R.W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Geol.* 39, 753–759.

- Liu, G., Cai, Y., 2012. Studying arsenite–humic acid complexation using size exclusion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Hazard. Mater.*
- Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., Cukrov, N., Omanović, D., Pižeta, I., 2009a. Kinetic and equilibrium studies of copper-dissolved organic matter complexation in water column of the stratified Krka River estuary (Croatia). *Mar. Chem.* 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. *Mar. Environ. Res.* 67, 100–7.
- Lourino-Cabana, B., Billon, G., Lesven, L., Sabbe, K., Gillan, D.-C., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., 2014. Monthly variation of trace metals in North Sea sediments. From experimental data to modelling calculations. *Mar. Pollut. Bull.*, In Press.
- Louriño-Cabana, B., Lesven, L., Charriau, A., Billon, G., Ouddane, B., Boughriet, A., 2011. Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river in northern France. *J. Hazard. Mater.* 186, 2129–37.
- Lucia, M., Campos, A.M., Berg, C. van den, 1994. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. *Anal. Chim. Acta* 284, 481–496.
- Luciani, X., Mounier, S., Paraquetti, H.H.M., Redon, R., Lucas, Y., Bois, A., Lacerda, L.D., Raynaud, M., Ripert, M., 2008. Tracing of dissolved organic matter from the Sepetiba Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Mar. Environ. Res.* 65, 148–157.
- Luck, J.M., Othman, D.B., 1998. Geochemistry and water dynamics: II. Trace metals and Pb–Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. *Chem. Geol.* 150, 263–282.
- Luther III, G.W., Rozan, T.F., Witter, A., Lewis, B., 2001. Metal-organic complexation in the marine environment. *Geochem. Trans.* 2.
- M.A.R.T., 2014. Le Las et la Rivière Neuve. Mouvement d'Actions pour la Rade Toulon le littoral varois.
- Magni, P., Montani, S., 2006. Seasonal patterns of pore-water nutrients, benthic chlorophyll a and sedimentary AVS in a macrobenthos-rich tidal flat. *Hydrobiologia* 571, 297–311.
- Majer, A.P., Petti, M.A.V., Corbisier, T.N., Ribeiro, A.P., Theophilo, C.Y.S., Ferreira, P.A.D.L., Figueira, R.C.L., 2014. Bioaccumulation of potentially toxic trace elements in benthic organisms of Admiralty Bay (King George Island, Antarctica). *Mar. Pollut. Bull.* 79, 321–5.
- Maloney, K.O., Morris, D.P., Moses, C.O., Osburn, C.L., 2005. The role of iron and dissolved organic carbon in the absorption of ultraviolet radiation in humic lake water. *Biogeochemistry* 75, 393–407.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., G eret, F., Galgani, F., Battaglia-Brunet, F., Marmier, N., Rom eo, M., 2012. Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. *Chemosphere* 90, 2730–2736.

- Mandal, B., Suzuki, K., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201–235.
- Manning, B., Goldberg, S., 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral–water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2005–2011.
- Manning, B., Goldberg, S., 1996. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays Clay Miner.* 44, 609–623.
- Markich, S., Jeffree, R., 1994. Absorption of divalent trace metals as analogues of calcium by Australian freshwater bivalves: an explanation of how water hardness reduces metal toxicity. *Aquat. Toxicol.* 29, 257–290.
- Marsac, R., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., 2010. Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid: Experimental and modelling evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1749–1761.
- Martell, A.E., Smith, R.M., 1977. *Critical stability constants*. Plenum Press, 496 pp.
- Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R.J., 2002. *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database*.
- Martin, A.J., Pedersen, T.F., 2002. Seasonal and interannual mobility of arsenic in a lake impacted by metal mining. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1516–23.
- Martin, W.R., Sayles, F.L., 2003. The Recycling of biogenic material at the seafloor. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 37–65.
- Mason, A.Z., Jenkins, K.D., 1995. Metal detoxification in aquatic organisms. In: Tessier, A. and Turner, D.R. eds., *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley, pp. 469–608.
- McCleskey, R.B., 2002. Water sample preservation for dissolved arsenic (III/V). In: Denver Annual Meeting. Session N° 131: Sources, Transport, Fate, and Toxicology of Trace Elements in the Environment I: A Tribute to Gunter Faure,.
- McGroddy, M., Daufresne, T., Hedin, L., 2004. Scaling of C: N: P stoichiometry in forests worldwide: implications of terrestrial Redfield-type ratios. *Ecology* 85, 2390–2401.
- McKay, J.L., Pedersen, T.F., 2008. The accumulation of silver in marine sediments: A link to biogenic Ba and marine productivity. *Global Biogeochem. Cycles* 22, 1–17.
- McManus, J., Berelson, W., 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3453–3473.
- McManus, J., Dymond, J., Dunbar, R., Collier, R., 2002. Particulate barium fluxes in the Ross Sea. *Mar. Geol.* 184, 1–15.
- Merkel, B., Planer-Friedrich, B., 2008. *Groundwater geochemistry - A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems* (D. K. Nordstrom, Ed.) Springer, 230 pp.
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Jézéquel, D., 2007. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 406–419.

- Migon, C., 2005. Trace metals in the Mediterranean sea. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 151–176.
- Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2011. Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9550–7.
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 50–72.
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 29–66.
- Millward, G., Liu, Y., 2003. Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Sci. Total Environ.* 314-316, 613–623.
- Milori, D., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., Bagnato, V., 2002. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* 167, 739–349.
- Monbet, P., Brunskill, G.J., Zagorskis, I., Pfitzner, J., 2007. Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2762–2779.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277–2286.
- Monna, F., Othman, D. Ben, Luck, J., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin (s) and flux (es) of metals. *Sci. Total Environ.* 166, 19–34.
- Morgan, J.J., 2005. Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 35–48.
- 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 Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 44, 675–691.
- Morse, J.W., Luther III, G.W., 1999. Sediments Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3373–3378.
- Motelica-Heino, M., Naylor, C., Zhang, H., Davison, W., 2003. Simultaneous Release of Metals and Sulfide in Lacustrine Sediment. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4374–4381.
- Mounier, S., Zhao, H., Garnier, C., Redon, R., 2011. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry* 106, 107–116.
- Muñoz, P.N. V, Garbe-Schönberg, C.-D., Salamanca, M.A., 2004. Tracing the anthropogenic lead sources in coastal sediments of SE-pacific (36 degrees Lat. S) using stable lead isotopes. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 688–97.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.

Murphy, J., Riley, J.P., 1958. A single-solution method for the determination of soluble phosphate in sea water. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 37, 9–14.

Naylor, C., Davison, W., Motelica-Heino, M., Van Den Berg, G. a, Van Der Heijdt, L.M., 2004. Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment measured using a combined metal/sulfide DGT probe. *Sci. Total Environ.* 328, 275–86.

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, 469–76.

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 Res.* 46, 6625–6637.

Nordstrom, D.K., Archer, D.G., 2003. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In: Welch, A.H. and Stollenwerk, K.G. eds., *Arsenic in Ground Water*, Kluwer, Boston, pp. 2–25.

Ogawa, H., Tanoue, E., 2003. Dissolved organic matter in oceanic waters. *J. Oceanogr.* 59, 129–147.

Oikonomou, E.K., Iatridi, Z., Moschakou, M., Damigos, P., Bokias, G., Kallitsis, J.K., 2012. Development of Cu²⁺- and/or phosphonium-based polymeric biocidal materials and their potential application in antifouling paints. *Prog. Org. Coatings* 75, 190–199.

Omanović, D., Garnier, C., Louis, Y., Lenoble, V., Mounier, S., Pizeta, I., 2010. Significance of data treatment and experimental setup on the determination of copper complexing parameters by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 664, 136–43.

Omanović, D., Kwokal, Ž., Goodwin, A., Lawrence, A., Banks, C.E., Compton, R.G., Komorsky-Lovrić, Š., 2006. Trace metal detection in Šibenik Bay, Croatia: Cadmium, lead and copper with anodic stripping voltammetry and manganese via sonoelectrochemistry. A case study. *J. Iran. Chem. Soc.* 3, 128–139.

Onstad, G.D., Canfield, D., Quay, P.D., Hedges, J.I., 2000. Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA : Lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3539–3546.

Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y., 2013. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 137–49.

Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanović, D., Durrieu, G., Syakti, a. D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y., 2014. Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: Settling rate, size distribution and metals contamination characterization. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 138, 14–26.

Paerl, H.W., 2006. Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations. *Ecol. Eng.* 26, 40–54.

Paerl, H., 2008. Nutrient and other environmental controls of harmful cyanobacterial blooms along the freshwater-marine continuum. *Adv. Exp. Med. Biol.* 619, 217–37.

Pantsar-Kallio, M., Manninen, P.K.G., 1997. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Sci. Total Environ.* 204, 193–200.

Parkhurst, D., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)—A program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water-Resources Investig. Rep., 99–4259.

Parsons, C.T., Couture, R.-M., Omoregie, E.O., Bardelli, F., Greneche, J.-M., Roman-Ross, G., Charlet, L., 2013. The impact of oscillating redox conditions: Arsenic immobilisation in contaminated calcareous floodplain soils. *Environ. Pollut.* 178, 254–263.

Paul, C.J., Ford, R.G., Wilkin, R.T., 2009. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr)oxides and sulfides in sediments. *Geoderma* 152, 137–144.

Pédrot, M., Dia, A., Davranche, M., Bouhnik-Le Coz, M., Henin, O., Gruau, G., 2008. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 325, 187–97.

Perdue, E.M., Ritchie, J.D., 2003. Dissolved organic matter in freshwaters. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 273–318.

Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). *Chem. Geol.* 359, 125–135.

Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Anal. Chim. Acta* 337, 133–149.

Planer-Friedrich, B., London, J., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Wallschläger, D., 2007. Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: determination, preservation, and geochemical importance. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5245–5251.

Planer-Friedrich, B., Suess, E., Scheinost, A.C., Wallschläger, D., 2010. Arsenic speciation in sulfidic waters: reconciling contradictory spectroscopic and chromatographic evidence. *Anal. Chem.* 82, 10228–10235.

Plavšić, M., Krznarić, D., Branica, M., 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* 11, 17–31.

Poe, D.P., Eppen, A.D., Whoolery, S.P., 1980. Spectrophotometric determination of iron in highly alkaline solution with 4-hydroxy-1,10-phenanthroline. *Talanta* 27, 368–370.

- Polubesova, T., Nir, S., 1999. Modeling of organic and inorganic cation sorption by illite. *Clays Clay Miner.* 47, 366–374.
- Ponthieu, M., Juillot, F., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., Benedetti, M.F., 2006. Metal ion binding to iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2679–2698.
- Porubsky, W.P., Weston, N.B., Joye, S.B., 2009. Benthic metabolism and the fate of dissolved inorganic nitrogen in intertidal sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 83, 392–402.
- Pouget, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dang, D.H., Lancelot, L., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Blanc, G., 2014. Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 6640–51.
- Prepas, E.E., Charette, T., 2003. Worldwide eutrophication of water bodies : causes, concerns, controls. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 311–331.
- Presti, M., Michalopoulos, P., 2008. Estimating the contribution of the authigenic mineral component to the long-term reactive silica accumulation on the western shelf of the Mississippi River Delta. *Cont. Shelf Res.* 28, 823–838.
- Rahman, M.A., Hasegawa, H., Lim, R.P., 2012. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environ. Res.* 116, 118–35.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M.N., Goldberg, E.D., Iselin, C.O., and Munk, W.H. eds., *The Sea*, Vol. 2., New York : Interscience Pub., pp. 26–77.
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2889–2896.
- Reich, T.J., Das, S., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Landry, C.J., 2010. Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chem. Geol.* 275, 262–271.
- Reimann, C., Caritat, P., 1998. *Chemical Elements in the Environment* Springer, Berlin, 398 pp.
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.-M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.-M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Appl. Geochemistry* 31, 35–51.
- Rijkenberg, M.J.A., Langlois, R.J., Mills, M.M., Patey, M.D., Hill, P.G., Nielsdóttir, M.C., Compton, T.J., Laroche, J., Achterberg, E.P., 2011. Environmental forcing of nitrogen fixation in the eastern tropical and sub-tropical North Atlantic Ocean (L. J. Stal, Ed.). *PLoS One* 6, e28989.
- Ritchie, J.D., Perdue, E.M., 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids , humic acids , and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 85–96.
- Robador, A., Brüchert, V., Steen, A.D., Arnosti, C., 2010. Temperature induced decoupling of enzymatic hydrolysis and carbon remineralization in long-term incubations of Arctic and temperate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2316–2326.

- Roberts, D.A., 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environ. Int.* 40, 230–43.
- Roditi, H.A., Fisher, N.S., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2000. Uptake of dissolved organic carbon and trace elements by zebra mussels. *Nature* 407, 78–80.
- Romero-Gonzalez, M., Cheng, T., Bernett, M., Roden, E., 2007. Surface complexation modeling of the effects of phosphate on uranium (VI) adsorption. *Radiochim. Acta* 95, 251–259.
- Root, R., Dixit, S., Campbell, K., Jew, A., Hering, J.G., Oday, P., 2007. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5782–5803.
- Rose, A.L., Waite, T.D., 2003. Kinetics of hydrolysis and precipitation of ferric iron in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3897–903.
- Rudnick, R., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 1–64.
- Rullkötter, J., 2002. Organic matter : the driving force for early diagenesis. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine Geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 125–168.
- Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1460–1482.
- Ruttenberg, K.C., 2003. The Global phosphorus cycle. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 585–643.
- Ruttenberg, K., Berner, R., 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 991–1007.
- Ruttenberg, K.C., Goñi, M.A., 1997. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar. Geol.* 139, 123–145.
- Sadiq, M., 1990. Arsenic chemistry in marine environments: a comparison between theoretical and field observations. *Mar. Chem.* 31, 285–297.
- Saito, M. a., Moffett, J.W., 2001. Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Mar. Chem.* 75, 49–68.
- Samadi-Maybodi, A., Taheri Saffar, H., Khodadoust, S., Nasrollahzadeh Saravi, H., Najafpour, S., 2013. Study on different forms and phosphorus distribution in the coastal surface sediments of Southern Caspian Sea by using UV-Vis spectrophotometry. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 113, 67–71.
- Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Appl. Geochemistry* 15, 191–210.
- Schenk, H.J., Astheimer, L., Witte, E.G., Schwochau, K., 1982. Development of Sorbers for the Recovery of Uranium from Seawater. 1. Assessment of Key Parameters and Screening Studies of Sorber Materials. *Sep. Sci. Technol.* 17, 1293–1308.

- Scholz, F., Neumann, T., 2007. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Mar. Chem.* 107, 516–532.
- Schoonen, M.A.A., Barnes, H.L., 1988. An approximation of the second dissociation constant for H₂S. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 649–654.
- Schulz, H.D., 2006. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase. In: Schulz, H.D. and Zabel, M. eds., *Marine Geochemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, pp. 73–124.
- Seitzinger, S., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.* 33, 702–724.
- Selman, M., Greenhalgh, S., 2009. Eutrophication: sources and drivers of nutrients pollution. WRI Policy Note, 1–8.
- Service de l'observation et des statistiques, 2011. Évolution des flux polluants à la mer., 1–37 p.
- Sevinç Şengör, S., Spycher, N.F., Ginn, T.R., Sani, R.K., Peyton, B., 2007. Biogeochemical reactive–diffusive transport of heavy metals in Lake Coeur d'Alene sediments. *Appl. Geochemistry* 22, 2569–2594.
- Sharma, P., Kappler, A., 2011. Desorption of arsenic from clay and humic acid-coated clay by dissolved phosphate and silicate. *J. Contam. Hydrol.* 126, 216–225.
- Sharma, P., Ofner, J., Kappler, A., 2010. Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4479–4485.
- Shaw, D., 2006. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions. *Eng. Geol.* 85, 158–164.
- Shea, D., Helz, G., 1988. The solubility of copper in sulfidic waters: Sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1815–1825.
- Sigmon, D.E., Cahoon, L.B., 1997. Comparative effects of benthic microalgae and phytoplankton on dissolved silica fluxes. *Aquat. Microb. Ecol.* 13, 275–284.
- Skinner, H.C.W., Jahren, A.H., 2003. Biomineralization. In: Turekian, K.K. and Holland, H.D. eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd, pp. 117–184.
- Smedley, P., Kinniburgh, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry* 17, 517–568.
- Sø, H., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F., 2012. Competitive adsorption of arsenate and phosphate onto calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC. *Geochim. Cosmochim. Acta* 93, 1–13.
- Sø, H., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F., 2008. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5871–5884.
- Sø, H., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F., 2011. Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2911–2923.

- Sohrin, Y., Bruland, K.W., 2011. Global status of trace elements in the ocean. *Trends Anal. Chem.* 30, 1291–1307.
- Spada, L., Annicchiarico, C., 2013. Heavy metals monitoring in mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Apulian coasts (Southern Italy). *Mediterr. Mar. Sci.* 14, 99–108.
- Spencer, K.L., Dewhurst, R.E., Penna, P., 2006. Potential impacts of water injection dredging on water quality and ecotoxicity in Limehouse Basin, River Thames, SE England, UK. *Chemosphere* 63, 509–21.
- Stauder, S., Raue, B., Sacher, F., 2005. Thioarsenates in sulfidic waters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5933–5939.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82, 239–254.
- Stookey, L.L., 1970. Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42, 779–781.
- Strady, E., Schafer, J., Baudrimont, M., Blanc, G., 2011. Tracing cadmium contamination kinetics and pathways in oysters (*Crassostrea gigas*) by multiple stable Cd isotope spike experiments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 600–606.
- Stroobants, N., Dehairs, F., Goeyens, L., 1991. Barite formation in the Southern Ocean water column. *Mar. Chem.* 35, 487–498.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* Wiley-Interscience, 1022 pp.
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Magnier, A., Lesven, L., Gao, Y., Baeyens, W., Ouddane, B., Dumoulin, D., Billon, G., 2014. Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments. *Sci. Total Environ.* 470, 600–607.
- 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.
- Tessier, E., 2012. *Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité*: Université du Sud Toulon-Var.
- 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). *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2075–2086.
- Thamdrup, B., Fossing, H., Jørgensen, B.B., 1994. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5115–5129.
- Tipping, E., 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press, 434 pp.
- Tréguer, P., Nelson, D.M., Van Bennekom, a J., Demaster, D.J., Leynaert, A., Quéguiner, B., 1995. The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science* (80-.). 268, 375–379.

Truesdale, V.W., Smith, C.J., 1976. The automatic determination of silicate dissolved in natural fresh water by means of procedures involving the use of either α - or β -molybdosilicic acid. *Analyst* 101, 19.

Truesdale, V.W., Smith, C.J., 1975. The formation of molybdosilicic acids from mixed solutions of molybdate and silicate. *Analyst* 100, 203.

Turner, A., 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 159–71.

Turner, A., Crussell, M., Millward, G.E., Cobelo-Garcia, A., Fisher, A.S., 2006. Adsorption Kinetics of Platinum Group Elements in River Water. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1524–1531.

Turner, R.E., Qureshi, N., Rabalais, N.N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R.F., Cope, J., 1998. Fluctuating silicate:nitrate ratios and coastal plankton food webs. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 95, 13048–13051.

Uhler, A., Helz, G., 1984. Solubility product of galena at 298 K: A possible explanation for apparent supersaturation in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1155–1160.

UNEP, 2006. Marine and coastal ecosystem and human well-being: A synthesis report based on the findings of the Millennium Ecosystem Assessment., 76 p.

Vale, C., Ferreira, a, Micaelo, C., Caetano, M., Pereira, E., Madureira, M., Ramalhosa, E., 1998. Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus Estuary, Portugal). *Water Sci. Technol.* 37, 25–31.

Vergé-Franceschi, M., 2002. Dictionnaire d'histoire maritime (R. Laffont, Ed.) 1620 pp.

Véron, A., Flament, P., Bertho, M., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.* 33, 3377–3388.

Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M.D., 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *J. Hazard. Mater.* 162, 823–36.

Villegas-Jiménez, A., 2000. Solubilité du plomb dans les eaux anoxiques: Estimation du produit de solubilité de la Galène et des constantes de formation des (Bi)sulfures de plomb: Université du Québec.

Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., Van Cappellen, P., 2000. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Appl. Geochemistry* 15, 785–790.

De Vittor, C., Faganeli, J., Emili, A., Covelli, S., Predonzani, S., Acquavita, A., 2012. Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea, Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 113, 57–70.

De Vleeschouwer, F., Fagel, N., Cheburkin, A., Pazdur, A., Sikorski, J., Mattielli, N., Renson, V., Fialkiewicz, B., Piotrowska, N., Le Roux, G., 2009. Anthropogenic impacts in North Poland over

the last 1300 years--a record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Sci. Total Environ.* 407, 5674–84.

Wallschläger, D., Stadey, C.J., 2007. Determination of (Oxy)thioarsenates in sulfidic waters. *Anal. Chem.* 79, 3873–3880.

Walraven, N., van Gaans, P.F.M., van der Veer, G., van Os, B.J.H., Klaver, G.T., Vriend, S.P., Middelburg, J.J., Davies, G.R., 2013. Tracing diffuse anthropogenic Pb sources in rural soils by means of Pb isotope analysis. *Appl. Geochemistry* 37, 242–257.

Walraven, N., Os, B. Van, Klaver, G., 1997. Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graft-De Rijp, the Netherlands. *J. Geochemical Explor.* 59, 47–58.

Wang, W.-X., Fisher, N.S., Luoma, S.N., 1995. Assimilation of trace elements ingested by the mussel *Mytilus edulis*: effects of algal food abundance. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 129, 165–176.

Wang, S., Mulligan, C.N., 2009. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings. *J. Hazard. Mater.* 168, 721–726.

Wang, F., Tessier, A., 2009. Zero-valent sulfur and metal speciation in sediment porewaters of freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7252–7.

Wang, L., Wu, F., Zhang, R., Li, W., Liao, H., 2009. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. *J. Environ. Sci.* 21, 581–588.

Watras, C.J., Back, R.C., Halvorsen, S., Hudson, R.J., Morrison, K. a, Wente, S.P., 1998. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci. Total Environ.* 219, 183–208.

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708.

Wersin, P., Höhener, P., Giovanoli, R., Stumm, W., 1991. Early diagenetic influences on iron transformations in a fresh- water lake sediment. *Chem. Geol.* 90, 233–252.

Weston, N.B., Porubsky, W.P., Samarkin, V.A., Erickson, M., Macavoy, S.E., Joye, S.B., 2006. Porewater stoichiometry of terminal metabolic products, sulfate, and dissolved organic carbon and nitrogen in estuarine intertidal creek-bank sediments. *Biogeochemistry* 77, 375–408.

Whiting, K.S., 1992. The thermodynamics and geochemistry of arsenic with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at Midvale, Utah: Colorado School of Mines, Golden, Co.

Widerlund, A., Ingri, J., 1995. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. *Chem. Geol.* 125, 185–196.

Wilkie, J.A., Hering, J.G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids Surfaces, A Physicochem. Eng. Asp.* 107, 97–110.

- Wilkin, R.T., Ford, R.G., 2002. Use of Hydrochloric Acid for Determining Solid-Phase Arsenic Partitioning in Sulfidic Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4921–4927.
- Wilkin, R.T., Ludwig, R.D., Ford, R.G., 2002. Workshop on monitoring oxidation-reduction processes for ground-water restoration: Workshop summary, Dallas, Texas, April 25-27, 2000. Diane, 130 pp.
- Wilkin, R.T., Wallschläger, D., Ford, R., 2003. Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochem. Trans.* 4, 1–7.
- Willey, J., 1974. The effect of pressure on the solubility of amorphous silica in seawater at 0 C. *Mar. Chem.* 2, 239–250.
- Wilms, R., Köpke, B., Sass, H., Chang, T.S., Cypionka, H., Engelen, B., 2006. Deep biosphere-related bacteria within the subsurface of tidal flat sediments. *Environ. Microbiol.* 8, 709–719.
- Wolthers, M., Charlet, L., Vanderweijden, C., Vanderlinde, P., Rickard, D., 2005. Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3483–3492.
- Yamamoto, M., Nishida, A., Otsuka, K., Komai, T., Fukushima, M., 2010. Evaluation of the binding of iron(II) to humic substances derived from a compost sample by a colorimetric method using ferrozine. *Bioresour. Technol.* 101, 4456–4460.
- Yokoyama, H., Abo, K., Ishihi, Y., 2006. Quantifying aquaculture-derived organic matter in the sediment in and around a coastal fish farm using stable carbon and nitrogen isotope ratios. *Aquaculture* 254, 411–425.
- Yool, A., 2003. Role of diatoms in regulating the ocean's silicon cycle. *Global Biogeochem. Cycles* 17, 1–21.
- Zhang, Y., Kaiser, K., Li, L., Zhang, D., Ran, Y., Benner, R., 2014. Sources, distributions, and early diagenesis of sedimentary organic matter in the Pearl River region of the South China Sea. *Mar. Chem.* 158, 39–48.
- Zhang, Y., Liu, X., Wang, M., Qin, B., 2013. Compositional differences of chromophoric dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes. *Org. Geochem.* 55, 26–37.
- Zhou, S., Borjigin, S., Riya, S., Terada, A., Hosomi, M., 2014. The relationship between anammox and denitrification in the sediment of an inland river. *Sci. Total Environ.* 490, 1029–36.
- Zonneveld, K. a. F., Versteegh, G.J.M., Kasten, S., Eglinton, T.I., Emeis, K.-C., Huguet, C., Koch, B.P., de Lange, G.J., de Leeuw, J.W., Middelburg, J.J., Mollenhauer, G., Prahl, F.G., Rethemeyer, J., Wakeham, S.G., 2010. Selective preservation of organic matter in marine environments; processes and impact on the sedimentary record. *Biogeosciences* 7, 483–511.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications parues :

P1: Dang D. H., Tessier E., Lenoble V Durrieu G., Omanovic D., Mullot J.-U., Pfeifer H.-R., Mounier S., Garnier C., Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: an analytical and modeling approach, *Marine Chemistry* (2014) 161, 34–46.

P2: Pougnet F., Schäfer J., Dutruch L., Garnier C., Tessier E., Dang D.H., Lancelor L., Mullot J.-U., Lenoble V., Blanc G., Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France), *Environmental science and pollution research international* (2014) 21, 6640–51.

P3: Dang D. H., Lenoble V., Durrieu G., Mullot J.-U., Mounier S., Garnier C., Sedimentary dynamic of coastal organic matter: an assessment of the PoreWater Size/Reactivity model by spectroscopic techniques, *Estuarine Coastal and Shelf Science* (2014) 151, 100-111.

Publication acceptée :

P4: Lenoble V., Dang D. H., Loustau Cazalet M. , Mounier S., Pfeifer H.-R., Garnier C., Identification of dissolved organic matter specific sites for arsenic binding-implication in arsenic speciation determination, *Talanta*.

Publications soumises :

P5: Dang D. H., Lenoble V., Durrieu G., Omanovic D., Mullot J.-U., Mounier S., Garnier C., Marine sedimentary metal cycling and the control of manganese, iron, sulphide and organic matter, *Marine Pollution Bulletin*.

Publication en préparation:

P6: Dang D. H., Schafer J, Brach-Papa C., Lenoble V., Durrieu G., Dutruch L., Mullot J.-U., Mounier S., Garnier C., Evidence of the polluted sediments impact on mussels through lead stable isotopes composition, *Environmental Science & Technology*.

Congrès nationaux et internationaux:

- C20** Oral **Dang D. H.**, Lenoble V., Durrieu G., Omanovic D., Mullet J.-U., Schäfer J., Brach-Papa C., Mounier S., Garnier C., Contaminated coastal sediments and the risk of pollution to the surrounding ecosystem», **JILO (Journées Internationales de Limnologie et d’Océanographie)**, Marseille, France (21-23 Mai, 2014)
- C19** Oral **Dang D. H.**, Lenoble V., Durrieu G., Omanovic D., Mullet J.-U., Mounier S., Garnier C., Coastal sediments: sink or source of pollution? A case study (Toulon bay, SE France), **SGM (11th Swiss Geoscience Meeting 2013)**, Lausanne, Switzerland (15-16 Novembre 2013)
- C18** Oral Garnier C., Oursel B., **Dang D. H.**, Tessier E., Paireaud I., Omanović D., Lucas Y. and Mounier S., Evaluation of contaminants inputs from large cities on coastal zones - feedback from studies along the French coast of the Mediterranean sea in the framework of MERMEX project, **Building the Marine Sciences Brazil-France meeting**, Buzios, Brésil (3-10 Novembre , 2013)
- C17** Poster **Dang D. H.**, Lenoble V., Durrieu G., Omanović D., Mullet J.-U., Mounier S. and Garnier C., Seasonal variability of inorganic contaminant dynamics in sediments of a polluted coastal area (Toulon Bay, SE France), **Building the Marine Sciences Brazil-France meeting**, Buzios, Brésil (3-10 Novembre , 2013)
- C16** Oral & Poster Cindric A. M., Garnier C., Oursel B., **Dang D. H.**, Cukrov N., Pizeta I., Omanovic D., Distribution of trace metals in the stratified Krka river estuary (Croatia), **CIESM (International Commission for Scientific Exploration of the Mediterranean Sea)**, Marseille, France (28 Octobre – 1^{er} November 2013)
- C15** Oral & Poster **Dang D. H.**, Vouge J., Lenoble V., Durrieu G., François D., Mounier S. and Garnier C., Seasonal monitoring of inorganic contaminant dynamics in coastal sediments (Toulon bay, SE France), **CIESM (International Commission for Scientific Exploration of the Mediterranean Sea)**, Marseille, France (28 Octobre – 1^{er} November 2013)
- C14** Oral & Poster **Dang D. H.**, Lenoble V., Durrieu G., Omanović D., Mullet J.-U., Mounier S. and Garnier C., Dredging of polluted coastal sediments: evaluation of the risk of inorganic contaminant remobilization, **CIESM (International Commission for Scientific Exploration of the Mediterranean Sea)**, Marseille, France (28 Octobre – 1^{er} November 2013)
- C13** Organization comity **1st Mediterranean days for young reseachers**
Montpellier, France (October 17-18, 2013)

- C12** Poster **Dang D. H.**, Lenoble V., Durrieu G., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., The porewater size/reactivity model for marine sediment organic matter dynamics: an assessment by UV absorbance and 3D fluorescence, **WOMS2013 (Workshop on Organic Matter Spectroscopy)**, La Garde, France (16-19 juillet 2013)
- Best Poster Price-*
- C11** Oral **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Vouge J., Durrieu G., Omanović D., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Arsenic behavior in coastal sediments : Analytical and modeling approach, **SEGH (Society for Environmental Geochemistry and Health)**, Toulouse, France (8-12 juillet 2013)
- C10** Poster Pougnet F., Schäfer J., Dutruch L., Garnier C., **Dang D. H.**, Lancelleur L., Mullot J.-U., Blanc G., Analysis Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France), **SEGH (Society for Environmental Geochemistry and Health)**, Toulouse, France (8-12 juillet, 2013)
- C9** Poster Pougnet F., Schäfer J., Dutruch L., Garnier C., Dang D. H., Lancelleur L., Mullot J.-U., Blanc G., Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France), **IEBS (International Estuarine Biogeochemistry Symposium)**, Plymouth, Royaume-Unis (30 Juin-4 juillet, 2013)
- C8** Poster **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Durrieu G., Omanović D., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Variation saisonnière de l'activité diagénétique sédimentaire, impact sur la dynamique des contaminants inorganiques, **Chemistry journey, PACA 2013**, Nice, France (11 avril 2013)
- C7** Oral **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Durrieu G., Le Poupon C., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon, **4^e euro- Mediterranean Doctoriades, Toulon**, France (30 Novembre, 2012)
- C6** Oral **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Durrieu G., Le Poupon C., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Analysis and modeling of arsenic dynamics in coastal sediments, **Goldschmidt 2012**, Montréal, Canada (24-29 juin 2012)
- C5** Poster **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Durrieu G., Omanović D., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Disponibilité, spéciation chimique et simulation du profil sédimentaire d'arsenic dans la Rade de Toulon, **Doctoriade de l'EDSE251 (Doctoral School of Environmental Science)**, Marseille, France (18-19 Avri, 2012)

- C4** Invité **Garnier C.**, Tessier E., Oursel B., Blataric A.M. , Dang D. H. , Transfer and speciation of trace metals in coastal environments: analytical and modelling approaches, **Franco-Italian Days for Chemistry**, Marseille, (16-17 avril 2012)
- C3** Poster **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Durrieu G., Omanović D., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Modeling as a complementary tool to understand arsenic behavior in marine sediments, **Franco-Italian Days for Chemistry**, Marseille, France (16-17 avril 2012)
- C2** Oral **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Le Poupon C., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Dynamique de l'arsenic dans un sédiment marin et à l'interface eau/sédiment, **Franco-Vietnamese day**, Toulon, France
- C1** Poster **Dang D. H.**, Tessier E., Lenoble V., Le Poupon C., Mullot J.-U., Mounier S. and Garnier C., Analysis and modeling of arsenic dynamics in coastal sediments and fluxes to the water column (Toulon bay, France) **EMEC 12 (European Meeting on Environmental Chemistry)**, Clermont-Ferrand, France (7-10 décembre 2011)

ANNEXES A: COMPLEMENTS AU CHAPITRE III

A-1. *Materials and methods*

A-1.1. *Study site and sediment coring*

Sediment cores were collected in Toulon Bay (NW Mediterranean Sea), which is divided by a seawall into two bays (*Fig. III-1*). The maximum water depth in the small bay is 12 m. The sedimentation rate was estimated as close to 0.2 cm yr^{-1} (Tessier et al., 2011). The cartography of the surface sediments of the bay demonstrated a high level of multi-contamination by metals/metalloids (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014), organo-metals (Pougnnet et al., 2014), and organic contaminants (PAH, PCB; unpublished data), especially in the north of the small bay. The benthic macrofauna appeared limited, and no algal population was found in the north of the small bay (Bernard et al., 2001). The OM in the Toulon Bay primarily originates from the inputs of two urbanized rivers (Las and Eygoutier, *Fig. III-1*), treated sewage outlets, aquaculture (south of the small bay), and planktonic activities (Boge et al., 2006; Nicolau et al., 2006, 2012). Small Mediterranean rivers are characterized by a base flow and intermittent storm flooding. In the case of Eygoutier, storm floods are responsible for ~90% and ~70% of annual POC and DOC discharge, respectively (Nicolau et al., 2012). Wastewater treatment plant inputs were also demonstrated to significantly increase the base flow OC discharge (e.g., in Marseille, Oursel et al. (2013)). The dissolved nutrients (NO_3^- and Si) in Eygoutier were at low concentrations in summer and higher concentrations in winter, resulting in a seasonal nutrient discharge into the sea (Nicolau et al., 2006). It was also demonstrated that algal biomass was the most important in winter (February), whereas bacterial and zooplanktonic abundances were high in spring and early summer (Boge et al., 2006).

In the current study, two specific stations (3B and 12, *Fig. III-1* and *Table A.1*) were investigated, and seasonal monitoring was conducted at station 12 (every two months for 14 months). Sediments from station 12 (NE of the small bay, $43^\circ 6' 37.26'' \text{N}$ - $5^\circ 55' 42.15'' \text{E}$) appeared to be weakly mixed, which resulted in a high contamination of surface sediments and, to a lesser extent, of deep sediments (Tessier et al., 2011). Station 3B ($43^\circ 7' 0.48'' \text{N}$ - $5^\circ 55' 5.78'' \text{E}$) is situated in the Navy area. The constant profile of inorganic contaminants throughout the sediment core (down to -50 cm, a depth that normally corresponds to ~250

years of recorded history in the Toulon Bay, according to the average sedimentation rate; data not shown) suggest that the sediments from this area were highly mixed due to historical events (World War II) and frequent traffic/maritime operations.

Sediment sampling campaigns were performed in June 2009, April 2011, and every two months from May 2012 to July 2013 at station 12 and February 2013 at station 3B (Dang et al., 2014). The French Navy supported the sampling with the use of its ships and divers to collect sediment cores (Interface Corer, 10-cm diameter and 1-m long Plexiglas® tube) to preserve SWI integrity. For each campaign, a duplicate core (Plexiglas® tube with predrilled holes each cm) was used to measure the pH and Eh profiles.

Each core was sliced every 2 cm in a glove box under an inert atmosphere (N₂) to preserve the redox conditions. Slices were subsequently homogenized and centrifuged (in 50-mL Corning tubes for 15 min at 4000 g at 20°C, Sigma 3-18K). The porewater was recovered under a nitrogen atmosphere and filtered through 0.2-µm on-line syringe filters (cellulose nitrate, Sartorius). For DOC and DIC, samples were stored in pre-calcinated glass tubes (24 mL with a Teflon/silicon septum, Wheaton). An aliquot was reserved in polypropylene (PP) tubes for major element and nutrient analysis. For minor and trace elements, samples were stored in high density polyethylene (HDPE) bottles (6 mL, Wheaton), pre-cleaned with 10% HNO₃, and rinsed three times with mQ water (18.2 MΩcm⁻¹, Millipore). Samples were respectively poisoned with NaN₃ (1 mM final concentration, Sigma Aldrich) for carbon and acidified (pH<2) with HNO₃ (Merck, suprapur) for minor and trace element analyses. Liquid samples were held in the dark at 4°C. The solid fraction was homogenized with a Teflon spoon, placed into pre-cleaned HDPE bottles, deep-frozen, freeze-dried (-18°C), 2-mm sieved, and kept deep-frozen until analysis.

The seawater physical-chemical parameter depth profile (depth, temperature, dissolved O₂, pH, Eh, salinity, turbidity, chlorophyll-a) was monitored using a multi-parameter probe (Hydrolab DS5, OTT), which was calibrated before each sampling campaign. Seawater samples were collected in 1-L FEP bottles by divers at different depths (i.e., 0.5, 2.5, 5 and 10 m). The overlying seawater was sampled in a separate sediment core with a well-preserved interface and maintained in a vertical position for 24 h. Next, a combination of parallel syringes equipped with FEP tubing allowed the simultaneous recovery of overlying water at 2, 5 and 15 cm from the SWI (Dang et al., 2014).

Monthly precipitation in the Toulon area was recorded and provided by the “Le Baou” station situated at 43.13°N, 5.93°E at 118-m altitude (“La météo de Toulon-Le Baou”, 2013).

A-1.2. *Sedimentary organic matter analysis and selective extractions*

The OC and IC sedimentary content were analyzed using a TOC-VCSH analyzer connected to a SSM-5000A unit, as previously described (Tessier et al., 2011). The total Fe, P, and Si contents were measured by X-Ray fluorescence (Philips PW 2400) equipped with an Rh-tube (Tessier et al., 2011; Dang et al., 2014).

Alkaline extraction is well known as the most efficient tool for extraction of OM (Milori et al., 2002; Ho et al., 2012). Sediments were head-over-head shaken in 0.1 M NaOH (suprapur, Merck) (solid/liquid ratio of 0.6/20 (w/w)) for 24 h (protocol previously described in Dang et al. (2014)). After centrifugation (4000 g for 10 min at 20°C), supernatant water was recovered and 0.2- μ m filtered (Sartorius). Aliquots of these alkaline extracts were UV-digested (2 h, 500 W, Metrohm 705 UV Digester, Louis et al. (2009)) in a 12-mL quartz tube with 200 μ L of H₂O₂ (suprapur., Merck) to oxidize OM and further analyze the total P and Si concentrations. The OC, IC, and total N concentrations in alkaline extracts were measured with a TOC-VCSH analyzer (see Section III-4.3.). The fluorescence variations of peaks A, A', M, C, and T within pH were verified as quasi stable in the pH range of 3-10. Prior to absorbance and fluorescence measurements, alkaline extracts were diluted at least 100-fold to avoid the inner filter effect, and the final pH values were verified in the stability range for further results comparison. The Soluble Reactive Phosphate (SRP) and silicate concentrations were measured in the bulk and UV-digested extracts via colorimetric methods (see Section 2.3.). The difference was attributed to the organic P and organic Si concentrations (OP and OSi).

The inorganic phosphate content was obtained by acid extraction (1-M HCl, trace metal grade, Merck) following the same procedure as the alkaline process. The difference between the total phosphorus and the concentration in acid extracts is usually considered as sedimentary organic phosphorus (Ingall and Van Cappellen, 1990; Ruttenberg and Goñi, 1997).

Throughout the following text, for an element/compound ‘X’, {X} corresponds to the solid fraction content, {X^{NaOH}} to the NaOH-extracted fraction, and [X] to the porewater concentration.

A-1.3. *Porewater analysis*

Major elements, nutrients, DOC, and DIC analyses were validated using certified reference materials (MISSIPPI-03, Environment Canada). Sulfate and sulfide concentrations were analyzed by spectrophotometry (DR 2800, Hach Lange) according to the method described by Metzger et al. (2007). The SRP was analyzed according to Murphy and Riley (1958, 1962). The method of Aminot and K erouel (2004) was performed to measure the active silicate concentration. The DOC and DIC concentrations were determined using the TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu) with an accuracy of 0.1 mgC L⁻¹ (Louis et al., 2009). The sum of DIC and DOC is hereafter assumed as the total dissolved C (C_T). The ammonium concentration was assessed using the Spectroquant[®] 1.14752 kit (Merck), and the concentration was compared with the total N (N_T) measured with a TNM-1 unit (Shimadzu) connected to the TOC-V_{CSH} analyzer. Iron speciation (Fe^{II}/Fe^{III}) was assessed by the Ferrozine method (Viollier et al., 2000), and the total Fe concentration was validated by HR-ICP-MS measurements (Dang et al., 2014).

The UV-Vis absorbance spectra (200-600 nm, 0.5-nm slit) were measured using a double beam UV-1800 spectrophotometer (Shimadzu) in 1-cm quartz SURPRASIL[®] cuvettes. The mQ water was used as reference. The absorbance values measured at 254 nm (A₂₅₄) and 355 nm (A₃₅₅) and DOC were used to calculate the E₂/E₃ ratio (Wang et al., 2009) and SUVA₂₅₄ (Weishaar et al., 2003). The S_R ratio was calculated as the ratio of the spectral slope of 275-295 nm to that of 350-400 nm (S₂₇₅₋₂₉₅ and S₃₅₀₋₄₀₀). These spectral slopes were obtained by fitting the absorption spectra after linearization with the equation:

$$\ln(a_\lambda) = \ln(a_{\lambda_{ref}}) - S(\lambda - \lambda_{ref})$$

These values are inversely correlated with the mean DOM molecular weight (Helms et al., 2008; Wang et al., 2009).

The OM samples were diluted until A₂₅₄ was below 0.10 to minimize the inner filter effect and were subsequently analyzed for 3D-FEEMs (3D-Fluorescence Excitation Emission Matrix) using an HITACHI Fluorescence Spectrophotometer F4500 in a 1-cm mirrored quartz SURPRASIL[®] cuvette following a previously described procedure (Mounier et al., 2011). Briefly, the scan speed was 2400 nm min⁻¹ at the excitation (250-500 nm) and emission (250-600 nm) wavelength ranges with a 5-nm step. The photo-multiplier voltage was set to 700 V,

and the response was obtained every 100 ms. The fluorescence response was monitored using a 6BF set (Starna kit) to prevent wavelength and intensity shifts. Rayleigh and Raman physical diffusion of light were numerically corrected by Zepp's method (Zepp et al., 2004). The fluorescence intensity was normalized to the quinine sulfate unit (QSU) (Burdige et al., 2004). The full set of obtained 3D-FEEMs was treated with an algorithm based on PARAFAC statistical methods (Stedmon et al., 2003; Luciani et al., 2008) to decompose the 3D-FEEMs into a set of fluorescent components. Such operation allows monitoring of the OM properties linked to the modification of the relative fluorescence contribution of each component. The matrix product of the fluorescence contribution and the excitation and emission spectra of each component are used to reconstruct their individual fluorescence intensities. The initial 3D-FEEM was the sum of all components present in a considered sample (Kowalczyk et al., 2009). Hereafter, only the relative fluorescence contribution is given. However, the emission and excitation spectra, either normalized to QSU or to 1, (*Fig. A.3*) could be used to evaluate the fluorescence intensity of each component in QSU.

The 3D-FEEM and PARAFAC treatment of the entire dataset (n=388) showed three fluorescence components (C_1 , C_2 , and C_3 ; *Fig. A.3*). The 3-component model was validated by the half-split method (*Fig. A.3*). Indeed, C_1 and C_2 represented the humic-like fluorophores and were composed of a coupling of two peaks (peaks A/M for C_1 and A'/C for C_2 , (Coble, 1996)), as observed by Burdige et al. (2004) in the Chesapeake Bay SOM. The C_3 was identified as the T-peak fluorophore referred to a protein-like substance (Coble, 1996; Stedmon et al., 2003). Burdige et al. (2004) suggested that the fluorophore C_2 indicated the red-shift of C_1 , and that the aging/alteration process on the A/M fluorophores resulted in a coupling of the A'/C peaks. In this work, the C_2/C_1 ratio was considered to be an indicator of the aging/alteration transformation of the humic-like OM in sediments. In parallel, because the third component represented a protein-like fluorophore (C_3), a ratio of C_3 on the sum of C_1 and C_2 ($C_3/(C_1+C_2)$) will be used as a protein contribution index relative to the fluorescence (Dang et al., 2014).

A-1.4. Centrifugal ultrafiltration

Ultra-filtration is a rapid and suitable tool used to perform size separation on natural samples (Burdige and Gardner, 1998; Marsac et al., 2010; Garnier et al., 2011). In this study, porewater samples taken from station 12 in July 2012, March 2013, and July 2013 were ultra-filtered at 3 kDa (Vivaspin 2-PES VS0291, Sartorius). The membranes were previously rinsed

twice with 0.15 M HCl, and with mQ water (7 times) until the filtrate DOC concentration did not exceed 0.5 mgC L^{-1} , and vivaspin centrifugations were performed (20°C , 4000 g , 10 min). The ultra-filtration concentration factor varied between 5 to 20 times. The DOC recovery was verified by the reserve spin and was approximately $103 \pm 6\%$. The obtained filtrates were analyzed for DOC, UV-Vis absorbance, and 3D-FEEM.

A-2. *Supporting information***Table A.1:** Characteristics of the studied sampling stations. The errors represent the parameter variation all along the water column.

Station	12								3
Location	43°06'33.0" N 05°55'33.6" E								43°0.7'00.5" N 05°55'05.8" E
Water column depth (m)	12								10.5
Sampling period	May 2012	July 2012	Sept. 2012	Nov. 2012	Jan. 2013	March 2013	May 2013	July 2013	Feb. 2013
Temperature (°C)	16.0 ±0.2	22.6 ±0.3	23.1 ±0.1	16.5 ±0.1	11.8 ±0.1	12.5 ±0.1	14.9 ±0.3	20 ±0.3	11 ±0.1
Chlorophyll-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.8 ±0.7	1.4 ±0.3	1.4 ±0.3	0.9 ±0.1	2.2 ±0.3	1.1 ±0.2	0.8 ±0.2	1.1 ±0.1	1.1 ±0.1
O ₂ saturation (%)	107 ±0.2	108 ±1	106 ±0.5	97 ±0.8	99 ±0.2	98 ±1	98 ±2	108 ±1	98 ±0.1

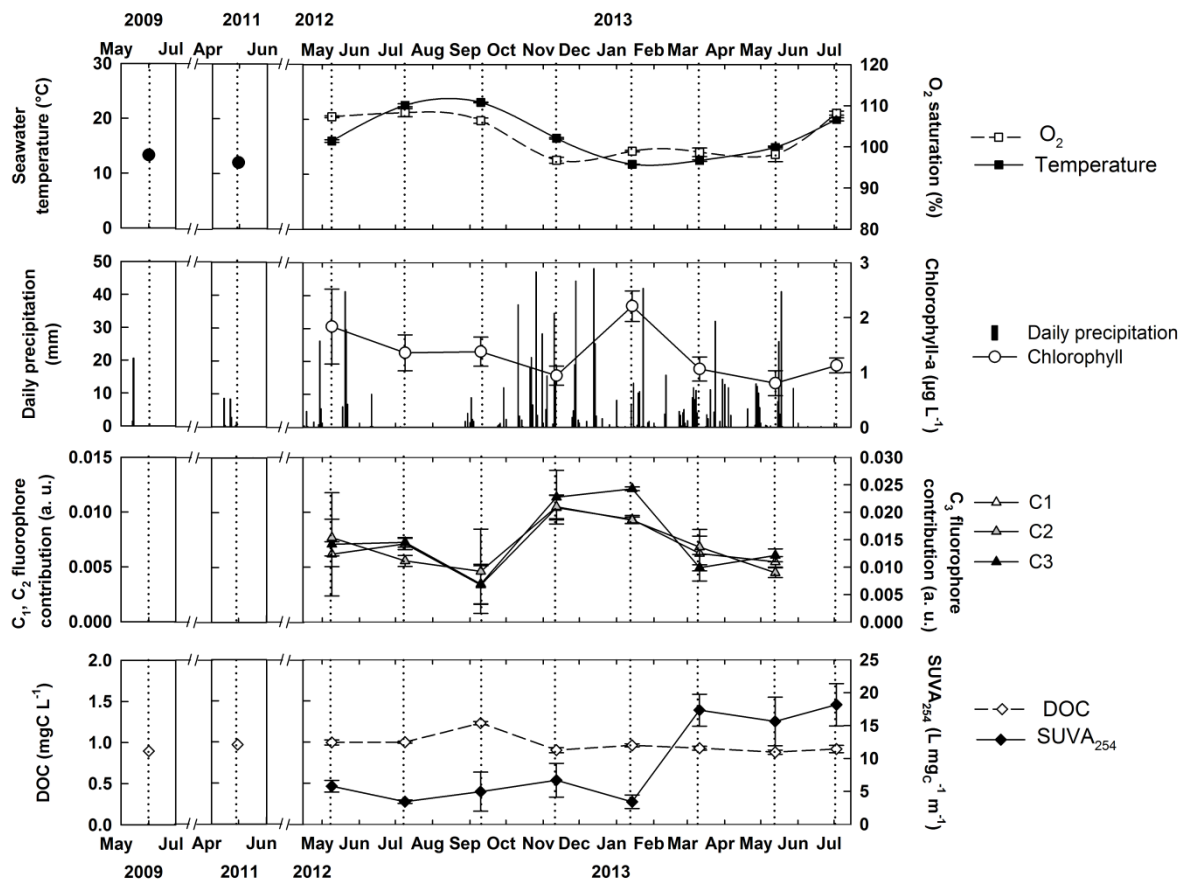
Fig. A.1: The temporal variation recorded at the station 12 of weather conditions, seawater physical-chemical parameters, the quantity and spectroscopy characteristics (Fluorescence and UV absorbance) of DOM. The error bars represent the parameter variations along the water column.

Fig. A.2: Distribution of total phosphorus (P) and particulate organic phosphorus (POP) in 0-5 cm, 5-10 cm surface sediment layer of the Toulon Bay.

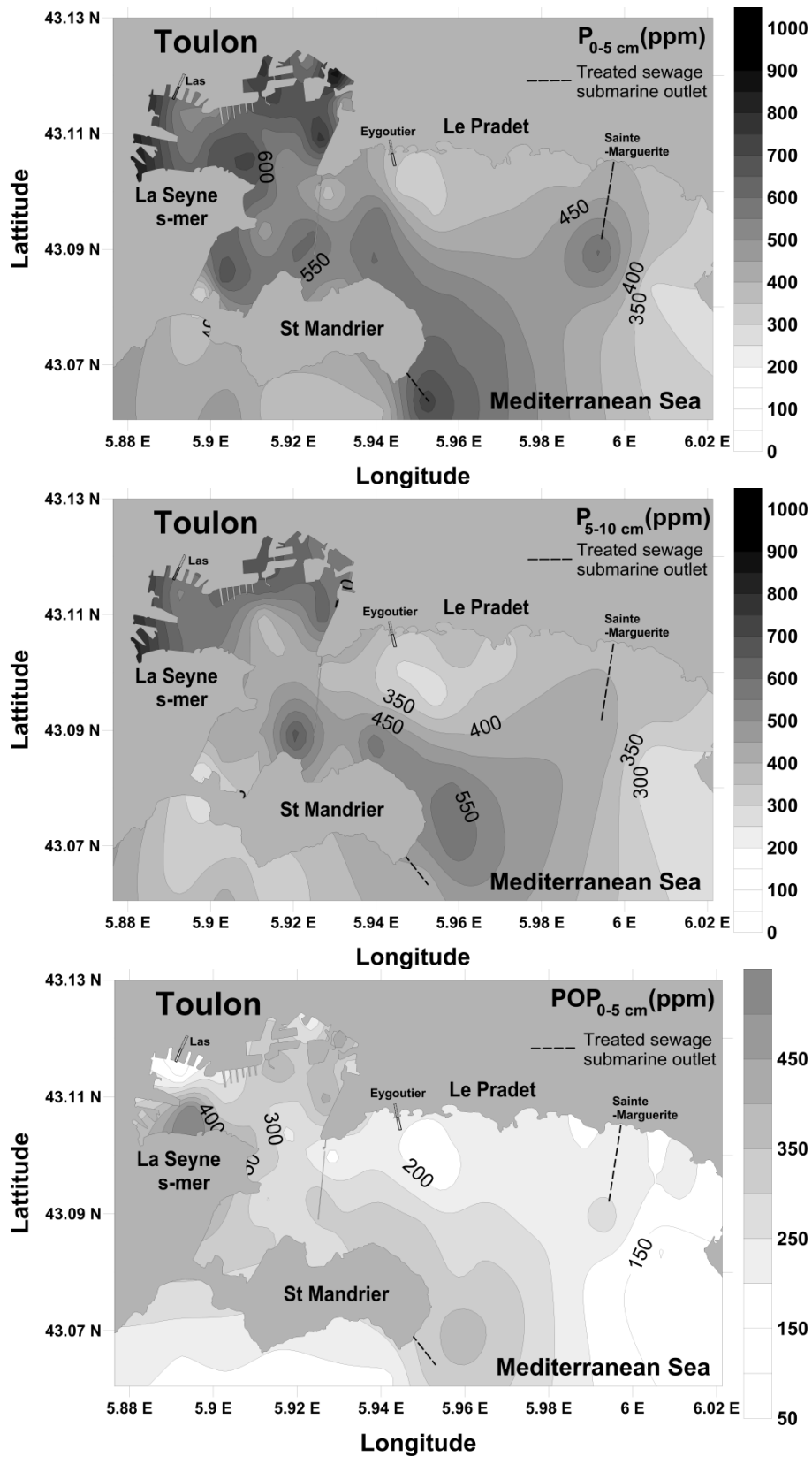


Fig. A.3: Representative position of the three fluorophores components separated by PARAFAC treatment on the whole dataset of FEEM measurements.

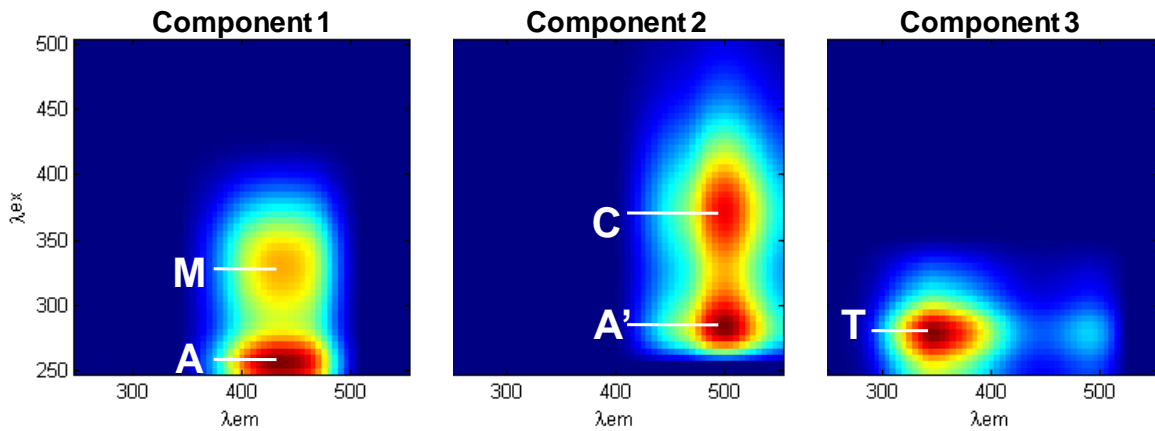


Fig. A.4: Fluorescence (C_2/C_1) and absorbance (r_s) indexes as the function of depth of the alkaline-extracts (gray circle) at station 12. The dotted vertical line shows the r_s values obtained in the reference river natural organic matter (IHSS Suwannee River Natural Organic Matter). The vertical dashed line represents the mean C_2/C_1 ratio in porewater (0.96, $r^2 = 0.98$, $n = 309$).

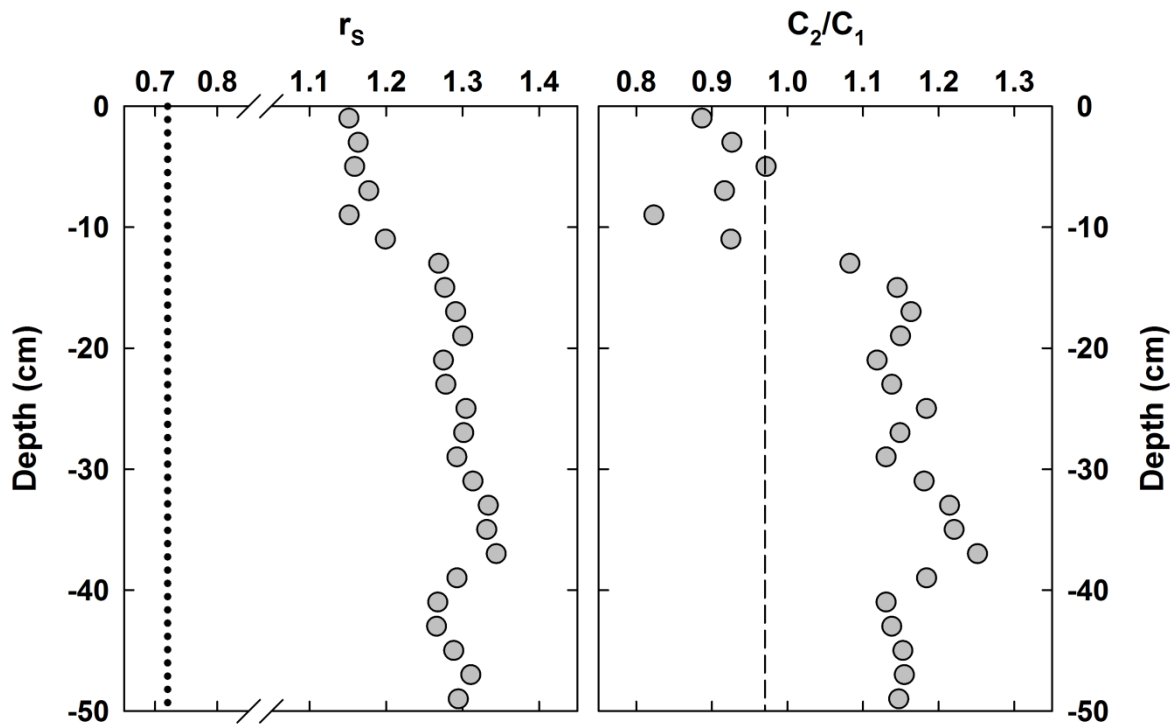


Fig. A.5: Individual vertical profiles of the diagenetic products and DOM characteristics in supernatant seawaters and porewaters in stations 12 and 3.

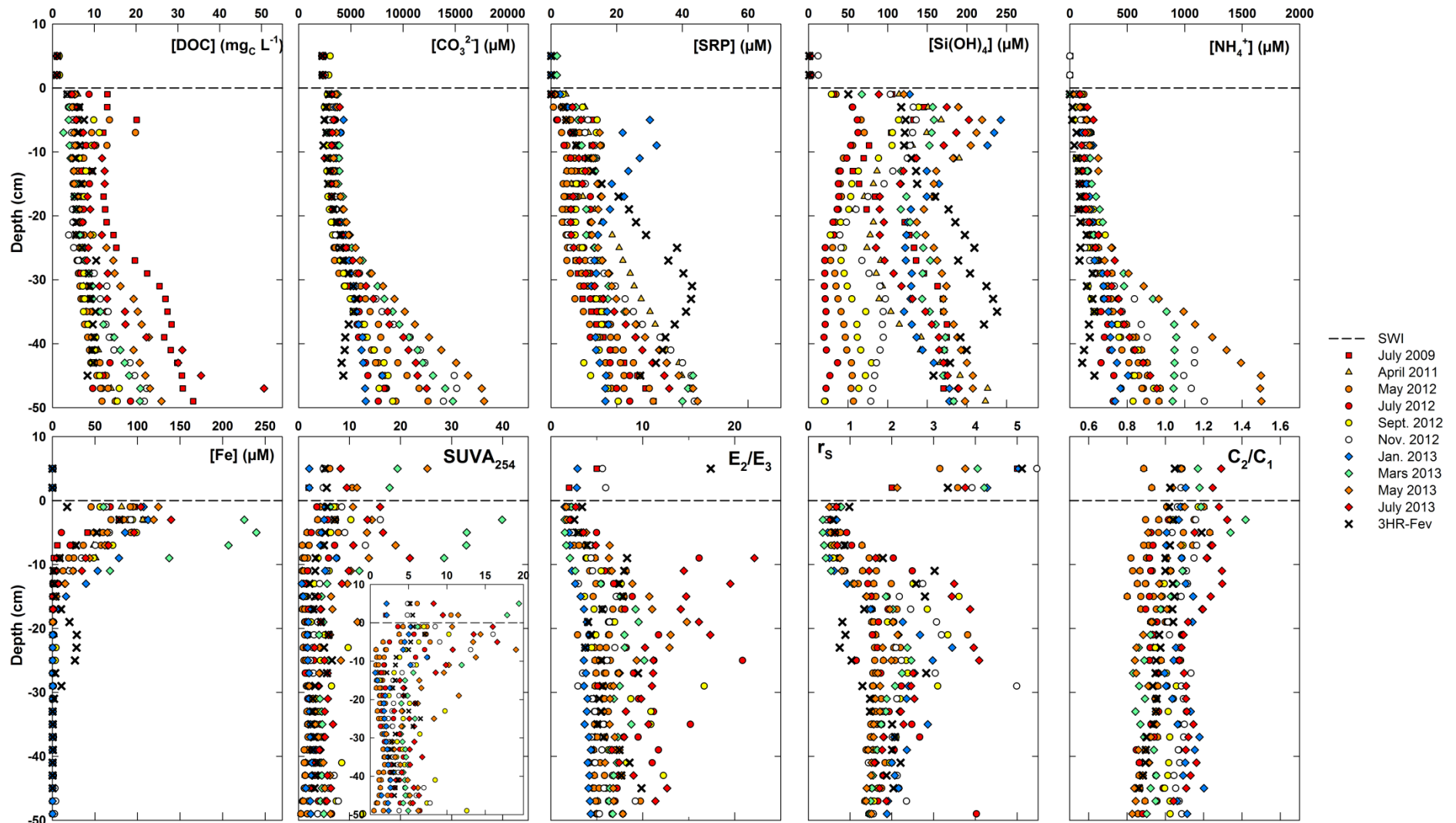
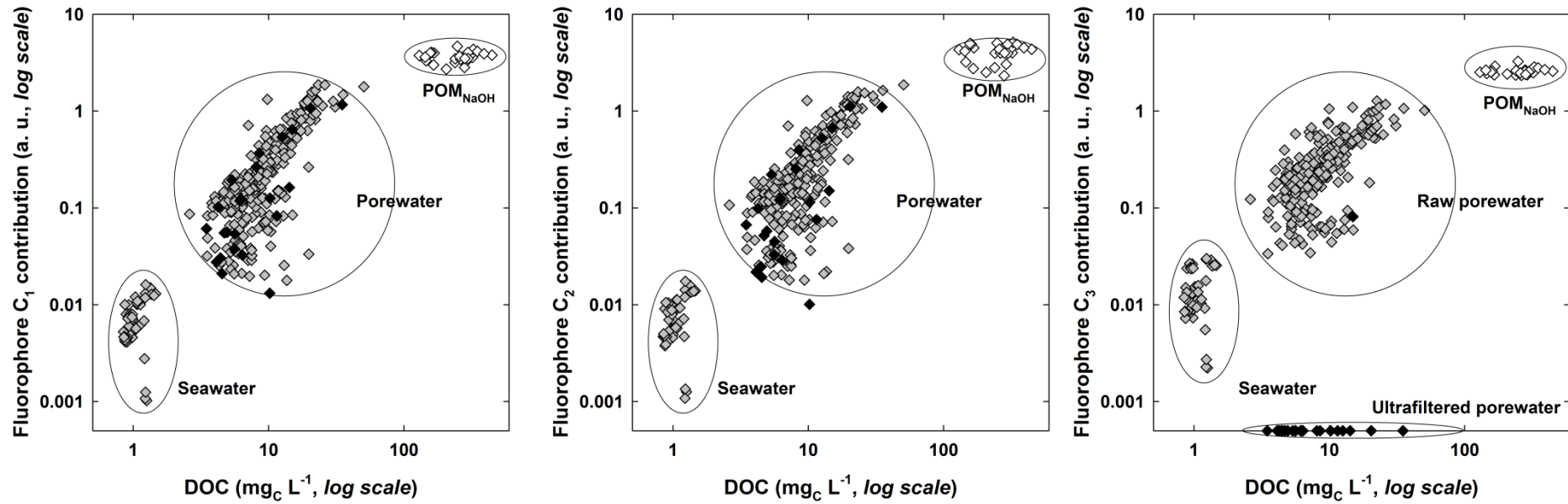


Fig. A.6: Relationship between the three fluorophores components and DOC in seawater and bulk porewater (grey diamonds), ultrafiltered porewater (black diamonds) and alkaline extracts (open diamonds).



Cette page a été laissée intentionnellement blanche

ANNEXES B: COMPLEMENTS AU CHAPITRE IV

B-1. *Materials and methods*

B-1.1. *Study site*

The Toulon bay, located on the north-western part of the Mediterranean Sea, is divided in two non-equivalent parts by a seawall (N-S straight line, *Fig. IV-1*). The larger part (~42.2 km²) is opened to the sea and subsequently less polluted than the smaller, more closed part (~9.8 km², average depth of 15 m) heavily submitted to anthropogenic inputs. Surface spatial distributions and depth profiles have demonstrated its huge contamination by various metals and metalloids (Tessier et al., 2011), which makes the Toulon Bay a case study site, representative of numerous similarly polluted coastal ecosystems. In the recent Marine Strategy Framework Directive 2008/56/EC of the European Parliament, such high contamination raises the question of the sediment role in determining water column quality, highlighting the need for new studies to investigate the main mechanisms involved in trace metals/metalloids dynamics regarding sediments and their transfer through the SWI. In the extension of the previous study of Tessier et al. (2011), the study on arsenic dynamics was assessed at three specific points (sampling stations 3, 12 and 15, *Fig. IV-1* and *Table IV-A.1*) in different seasons. Station 3 is situated in the Navy area, an area submitted to dredging operations just after the sampling campaign. Contrarily to most of the stations distributed in the whole Toulon bay which presented an important pollution peak around -10 cm due to historic events (2nd World War) (Tessier et al., 2011), station 3 interface core showed quasi-constant inorganic contaminants (Pb, Zn, Hg ...) profiles associated to high contents (in comparison to local background) all along the sediments core (down to -50 cm, data not shown). This unusual vertical distribution evidences that these sediments were highly mixed, most probably during historic events and frequent maritime operations. Station 12 is situated in the north-east part of the small bay, at the location of a former Navy submarine base. The station 15 is close to a fish/mussel farm area in the south of the small bay. The urban river outlets (Le Las and L'Eygoutier, Nicolau et al. (2012)) are also depicted in the *Fig. IV-1*.

B-1.2. *Sampling*

Sediment sampling campaigns were performed (i) in February 2013 at station 3; (ii) in June 22-24th 2009, April 30th 2011 and then every two months from May 2012 to July 2013 at

station 12 and (iii) in October 28th 2009 at station 15. More details on physic-chemical parameters (T, O₂, Chlorophyll-a...) are gathered in the *Table IV-A.1*. These samplings were performed with the help of the French Navy (boats, divers and material). Sediments were collected with interface corer (10-cm diameter and 1-m long Plexiglas[®] tube) and at least 3 cores presenting integrally-preserved SWI were kept for further study. For each campaign, another core (Plexiglas[®] tube with predrilled holes each 2 cm) was sampled and only used to measure pH (5-mm combined electrode, ref. 90435, Fisher Scientific) and Eh depth profiles (Pt wire electrode vs. calomel electrode, XM100/XR100, Radiometer analytical). In May 2012 and at the station 12, triplicate cores were sampled to estimate the intra-station heterogeneity.

Arriving to the laboratory, each core was sliced every 2cm in a glovebox under inert atmosphere (N₂) to preserve the redox conditions. Slices were then centrifuged (in 50-mL Corning tubes, for 15 min, 4000 rpm, Sigma 3-18K). The porewater was recovered under nitrogen atmosphere, filtered (0.2- μ m on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) and stored in required vessels depending on the further chemical analysis. The supernatant seawater was sampled in a second sediment core, having a well-preserved interface and let to be vertically stabilized for 24h. Then, a combination of parallel syringes equipped with FEP tubing allowed the simultaneous recovering of supernatant water at 2, 5 and 15 cm from the SWI.

For dissolved organic and inorganic carbon (DOC and DIC), samples were stored in pre-calcinated (4h, 450°C) glass tubes (24 mL with Teflon/silicon septum, Wheaton). An aliquot (4 mL) was frozen in High Density Poly Ethylene (HDPE) tubes for the analysis of major and nutrient elements. For minor and trace elements, samples were stored in HDPE bottles (30 mL, Nalgene) which were carefully pre-cleaned (10% HNO₃ (Pro Analysis, Fisher Scientific), rinsed three times by milliQ (18.2 M Ω , Millipore) water and filled with 1% HNO₃ (suprapur, Merck) until use). Samples were respectively NaN₃ poisoned (1mM final concentration, Sigma Aldrich) for carbon and acidified with HNO₃ (0.2% v/v, Merck, suprapur) for minor and trace element analyses. Liquid samples were kept in the dark at 4°C. The solid fraction was homogenized with a Teflon spoon, placed into pre-cleaned HDPE bottles, freeze-dried, 2-mm sieved and kept deep frozen (-18°C) until analysis.

B-1.3. *Sediment analysis*

Major elements (Al, Na, Mg, Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, S) were determined by X-Ray Fluorescence (Philips PW 2400) equipped with a Rh-tube (detection limit around 0.5%). Based on the obtained results, an estimation of the main sediment constituents (clays, calcite, silica, iron sulfide...) was performed (*Fig. IV-A.1*). Particulate Organic and Inorganic Carbon (POC and PIC) were analyzed using a TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu) as previously detailed (Tessier et al., 2011). Semi-total element concentrations were measured after aqua regia and microwave digestion according to a previously described protocol and validated using PACS-2 certified material (National Research Council of Canada; n=20, accuracy between 0.9 and 7% according to the considered element; Tessier et al., 2011),

The same extraction protocol was applied for the extractions (ascorbate solution, acid and alkaline): solid/liquid ratio of 0.6/20 (w/w); samples head-over-head shaken (6 rpm, Heidolph Reax 20) for 24 hours, centrifuged (4000 rpm, 15 min), filtered through 0.2 µm syringe filters and stored in the dark at 4°C. Ascorbate extraction at pH 8.2 (0.6 M NaHCO₃, 0.2 M C₆H₅Na₃O₇ and 0.1 M C₆H₈O₆ (Merck, pro analysis)), used to dissolve the poorly crystalline iron oxyhydroxides (i.e. hydrous ferric oxides (HFO), Haese et al., 2000), was carried out to selectively extract elements associated to such phases (Paul et al., 2009). Acid extraction (1-M HCl, Merck, suprapur) was performed to assess the potential bioavailability and mobility of major and trace elements (Larrose et al., 2010). To prevent the interaction of H₂S released by the dissolution of AVS which could further react with As producing compounds that re-adsorb onto solid phase, leading to the underestimation of the extracted As amount (Wilkin and Ford, 2002), the reacting vessel was left open after acid addition to allow the formed gas (mixture of CO₂ and H₂S) release. The acid-extractable iron minerals include iron oxyhydroxides (ferrihydrite), carbonates (siderite), phosphate (vivianite) (Paul et al., 2009) and acid-volatile sulfides (Larner et al., 2008). Alkaline conditions are known to efficiently extract arsenic from natural soils (Pantsar-Kallio and Manninen, 1997), and freshwater sediments (Ho et al., 2012). Therefore, alkaline extraction (0.1-M NaOH, Merck, suprapur) was performed under oxic conditions to estimate the arsenic quantity available for sorption. This extraction was also expected to extract a significant fraction of particulate organic matter (POM) (Ho et al., 2012). The obtained extracts were filtrated (0.2 µm) and then digested under UV irradiation (2h, 500 W, Metrohm 705) in quartz tubes for further analysis.

The concentrations of minor/trace elements in extracts were analyzed by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (HR ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, more details in Lenoble et al., 2013).

B-1.4. *Porewater analysis*

Major elements (Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) were analyzed by ionic chromatography with conductivity detection (DX-120, Dionex). Soluble reactive phosphate (SRP) was analyzed by spectrophotometry (DR 2800, Hach Lange) according to Murphy and Riley (1958). Soluble sulfide (ΣHS^-) and sulfate analyses were performed by the method described in Metzger et al. (2007). The sample aliquot for sulfate analysis was conserved and analyzed under oxic conditions and the measured sulfate concentration (TS) corresponds to the sum of sulfate and oxidized sulfide (total sulfur, $\text{TS} = \text{SO}_4^{2-} + \Sigma\text{HS}^-$). Dissolved Organic and Inorganic Carbon (DOC and DIC) concentrations were determined using a TOC- V_{CSH} analyzer (Shimadzu, more details in Louis et al.(2009)) with an accuracy of $0.1 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$. Major element, DOC and DIC analysis were validated using certified reference material (MISSIPPI-03, Environment Canada; n=16, accuracy of 5%).HR ICP-MS was used for the determination of dissolved minor/trace elements concentration. Arsenic speciation was assessed by the coupling of High Performance Liquid Chromatography (Thermo, anionic-exchange column Hamilton PRP-X100, mobile phase: 20 mM $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ buffer at pH 6.2) and Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectroscopy (PSA, reduction by a mixing of $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ (1/0.04%, respectively) and 3M HCl).

OM quality was studied by UV-Vis fluorescence spectroscopy on a HITACHI Fluorescence Spectrophotometer F4500 (the protocole was described in Mounier et al., 2011). Fluorescent properties led to the characterization of molecules or organic matter through the measurement of excitation-emission matrices (EEM). An algorithm based on PARAFAC statistical methods (Stedmon et al., 2003; Luciani et al., 2008) was applied to decompose the EEMs in a set of fluorescent components. Such operation provides an easier monitoring of any change of OM properties linked to the modification of the fluorescent components contribution.

B-1.5. *Modeling*

PROFILE (Version 1.0, Berg et al., 1998; Couture et al., 2010) was used to (i) fit element profiles in porewater, (ii) estimate the arsenic, phosphate and iron production/consumption net rate (R_{net}), (iii) calculate the diffusive fluxes at the SWI. In the studied zone, no benthic community information was available. Due to the weak presence or even total absence of noticeable macrofauna and plant/algae in the north of the small bay (Bernard et al., 2001), bioirrigation and bioturbation coefficients were assumed to be negligible. The average sedimentation rate was estimated around $0.21 \pm 0.05 \text{ cm yr}^{-1}$ (Tessier et al., 2011). The Peclet number (Boudreau, 1997) was calculated for each sediment core and the obtained values ($Pe < 0.1$) indicated that porewater advection and sediment compaction could be considered as minor processes. The production/consumption rates were limited from -10^{20} to $10^{20} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. The porosity was calculated from the water content in sediment (Avnimelech et al., 2001). The compound diffusive coefficients in water were corrected for temperature and salinity (Li and Gregory, 1974; Leaist, 2007) and the sediment diffusivity was calculated by multiplying the water diffusivity by the square of the porosity (Boudreau, 1999).

B-2. *Supporting information***Table B.1:** Characteristics of the studied sampling stations. The error represents the variations of the parameter all along the water column depth.

Station	15				12				3			
GPS Location	43°05.3644 05°54.6679				43°06.5496 05°55.6100				43°0.68735 05°54.9437			
Water column depth (m)	11				12				10.5			
Period sampling	Nov. 2009	July 2009	April 2011	May 2012	July 2012	Sept. 2012	Nov. 2012	Jan. 2013	March 2013	May 2013	July 2013	Feb. 2013
Temperature (°C)	19.8	22	16.3	16.0 ±0.2	22.6 ±0.3	23.1 ±0.1	16.5 ±0.1	11.8 ±0.1	12.5 ±0.1	14.9 ±0.3	20 ±0.3	11 ±0.1
Chlorophyll-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	n.d.	n.d.	n.d.	1.8 ±0.7	1.4 ±0.3	1.4 ±0.3	0.9 ±0.1	2.2 ±0.3	1.1 ±0.2	0.8 ±0.2	1.1 ±0.1	1.1 ±0.1
O ₂ saturation (%)	n.d.	n.d.	n.d.	107 ±0.2	108 ±1	106 ±0.5	97 ±0.8	99 ±0.2	98 ±1	98 ±2	108 ±1	98 ±0.1

Table B.2: Major reactions involving As and their corresponding equilibrium constants implemented in the PHREEQC database.

#	Reactions	Log K	Ref.
<i>Ionization</i>			
1	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_3^{2-}$	15	a
2	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	29.2	a
3	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3$	38.3	a
4	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_4^{2-}$	11.8	a
5	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	18.79	a
6	$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_4$	21.09	a
<i>Complexation</i>			
7	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$	5.15	b
8	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{FeHAsO}_4$	6.1	b
9	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Fe}^{2+} = \text{FeAsO}_4^-$	-13.6	b
10	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mn}^{2+} = \text{MnHAsO}_4$	15.54	b
11	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mn}^{2+} = \text{MnAsO}_4^-$	6.1	b
12	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgAsO}_4^-$	6.3	b
13	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mg}^{2+} = \text{MgHAsO}_4$	14.7	b
14	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} = \text{CaH}_2\text{AsO}_4^+$	20.09	c
15	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} = \text{CaHAsO}_4$	14.46	c
16	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaAsO}_4^-$	4.36	c
17	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Fulvate}^{2-} = \text{H}_3\text{AsO}_3\text{Fulvate}^{2-}$	X	d
18	$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{Fulvate}^{2-} = \text{HAsO}_4\text{Fulvate}^{4-}$	X	d
<i>Sulfidation</i>			
19	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 2\text{H}^+ = \text{HAsSO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	27.9	e
20	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 3\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsSO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	41.8	f
21	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 4\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	47	f
22	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{HS}^- + 3\text{H}^+ = \text{HAsS}_2\text{O}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	46.9	f
23	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{HS}^- + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	52.8	e
24	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{HS}^- + 5\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsS}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	56.5	e
25	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+ = \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	50.8	f
26	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 4\text{H}^+ = \text{HAsS}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	58.7	f
27	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 5\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsS}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	65.3	e
28	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 6\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	69	e
29	$\text{AsO}_3^{3-} + 4\text{HS}^- + 6\text{H}^+ = \text{As}(\text{SH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	74.8	f

References: a, Nordstrom and Archer (2003); b, Whiting (1992); c, Bothe and Brown (1999); d, this study; e, Helz and Tossell (2008); f, Wilkin et al. (2003).

Table B.3: Main precipitation and adsorption reactions with their corresponding equilibrium constant. The surface complexation constants are intrinsic ones.

#	Reactions	Log K	Ref.
<i>Arsenic precipitation</i>			
1	$\text{As}_2\text{O}_{5(s)} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_4^{3-} + 6\text{H}^+$	-61.95	a
2	$\text{As}_2\text{O}_{3(s)} \text{ (Arsenolite)} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+$	-77.92	a
3	$\text{As}_2\text{O}_{3(s)} \text{ (Claudetite)} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+$	-77.95	a
4	$\text{As}_2\text{S}_3(s) \text{ (Orpiment)} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_3^{3-} + 9\text{H}^+ + 3\text{HS}^-$	-122.8	a
5	$\text{As}_2\text{S}_3 \text{ (Orpiment(am))} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_3^{3-} + 9\text{H}^+ + 3\text{HS}^-$	-121.4	a
6	$\text{AsS (Realgar)} + 2.5\text{H}_2\text{O} + 0.25\text{O}_2 = \text{AsO}_3^{3-} + 4\text{H}^+ + \text{HS}^-$	-36.9	a
7	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(s) = 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Fe}^{2+}$	-34.41	b
8	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(s) = 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	-29.02	b
9	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2(s) = 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Mg}^{2+}$	-30.02	b
10	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(s) = 2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Ca}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-21.15	c
11	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3(s) = 3\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	-38.3	c
12	$\text{CaHAsO}_4(s) = \text{AsO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+$	-16.34	c
13	$\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(s) \text{ (Ferrarisite)} = 4\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+$	-56.61	c
14	$\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(s) \text{ (Guerinite)} = 4\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+$	-55.81	c
<i>Main inorganic mineral precipitation</i>			
15	$\text{CaCO}_3 \text{ (Calcite)} = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.48	d
16	$\text{CaCO}_3 \text{ (Aragonite)} = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.304	d
17	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-17	d
18	$\text{FeCO}_3(s) \text{ (Siderite)} = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.59	e
19	$\text{Fe}(\text{OH})_3(s) \text{ (Ferrihydrite)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3.191	e
20	$\text{S}(s) + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HS}^-$	-2.2	f
21	$\text{FeS}(s) \text{ (FeS(am))} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-2.95	f
22	$\text{FeS}(s) \text{ (Mackinawite)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-3.6	f
23	$\text{FeS}(s) \text{ (Pyrrhotite)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-5.1	f
24	$\text{FeS}(s) \text{ (Troilite)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-5.25	f
25	$\text{FeS}_2(s) \text{ (Pyrite)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-11.47	f
<i>Adsorption reaction</i>			
26	$>\text{FeOH} + \text{H}^+ = >\text{FeOH}_2^+$	7.29	g
27	$>\text{FeOH} = >\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93	g
28	$>\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = >\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29.31	h
29	$>\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = >\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	23.51	h
30	$>\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ = >\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	10.58	h
31	$>\text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ = >\text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	40.2	h
32	$>\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} = >\text{FeOCa}^+ + \text{H}^+$	-5.85	h
33	$>\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} = >\text{FeOHCa}^{2+}$	4.97	h
34	$>\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = >\text{FeOCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	17.78	i
35	$>\text{FeOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = >\text{FeOCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	20.37	i
36	$>\text{FeOH} + \text{Fe}^{2+} = >\text{FeOFe}^+ + \text{H}^+$	-2.98	i
37	$>\text{FeOH} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = >\text{FeOFeOH} + 2\text{H}^+$	-11.55	i
38	$>\text{FeOH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ = >\text{FePO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9.39	j
39	$>\text{FeOH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = >\text{FePO}_4\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$	3.7	j
40	$>\text{FeOH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = >\text{FePO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-1.62	j
41	$>\text{FeOH} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = >\text{FeSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7.78	k
42	$>\text{FeOH} + \text{SO}_4^{2-} = >\text{FeHSO}_4^{2-}$	0.79	k

43	$>\text{CaCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = >\text{CaOH}_2^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-5.25	l
44	$>\text{CaCO}_3^- + \text{HCO}_3^- = >\text{CaHCO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$	-3.929	l
45	$>\text{sCaCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = >\text{sCaOH}_2^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-5.25	l
46	$>\text{sCaCO}_3^- + \text{HCO}_3^- = >\text{sCaHCO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$	-3.929	l
47	$>\text{sCaCO}_3^- + \text{CaHAsO}_4 = >\text{sCaHAsO}_4\text{Ca}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-0.44	m
48	$>\text{sCaCO}_3^- + \text{CaAsO}_4^- = >\text{sCaAsO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3^{2-}$	1.99	m
49	$>\text{CaCO}_3^- + \text{CaHPO}_4 = >\text{CaHPO}_4\text{Ca}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-1.55	m
50	$>\text{CaCO}_3^- + \text{CaPO}_4^- = >\text{CaPO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.65	m
51	$>\text{sCaCO}_3^- + \text{CaHPO}_4 = >\text{sCaHPO}_4\text{Ca}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	1.06	m
52	$>\text{sCaCO}_3^- + \text{CaPO}_4^- = >\text{sCaPO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3^{2-}$	2.34	m
53	$>\text{IIOH} + \text{H}^+ = >\text{IIOH}_2^+$	3.53	n
54	$>\text{IIOH} = >\text{IIO}^- + \text{H}^+$	-7.1	n
55	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = >\text{IIH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.3	n
56	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = >\text{IIHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	3.38	n
57	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = >\text{IIPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-5.98	n
58	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = >\text{IIH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6.5	o
59	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = >\text{IIHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	3.25	o
60	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = >\text{IIAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-1.95	o
61	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = >\text{IIH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4.49	o
62	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = >\text{IIHAsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-1.85	o
63	$>\text{IIOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = >\text{IIAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-11.2	o
64	$>\text{IIO}^- + \text{Na}^+ = >\text{IIONa}$	0.78	p
65	$>\text{IIO}^- + \text{K}^+ = >\text{IIOK}$	1.17	p
66	$>\text{IIO}^- + \text{Mg}^{2+} = >\text{IIOMg}^+$	2.17	p
67	$>\text{IIO}^- + \text{Ca}^{2+} = >\text{IIOCa}^+$	2.9	p
68	$>\text{PySH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = >\text{PySH}_4\text{AsO}_4$	3.87	q
69	$>\text{PySH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = >\text{PySH}_4\text{AsO}_3$	3.22	q
70	$>\text{PomOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = >\text{PomOH}_4\text{AsO}_3$		r
71	$>\text{PomOH} + \text{HAsO}_4^{2-} = >\text{PomOH}_2\text{AsO}_4^{2-}$		r

References: a, Nordstrom and Archer (2003); b, Essington (1988); c, Bothe and Brown (1999); d, Boudreau (1997); e, Sevinç Şengör et al. (2007); f, Davison (1991); g, Dixit and Hering (2003); h, Wilkie and Hering (1996); i, Appelo et al. (2002); j, Romero-Gonzalez et al. (2007); k, Fukushi and Sverjensky (2007); l, Sørensen et al. (2008); m, Sørensen et al. (2012); n, Manning and Goldberg (1996); o, Manning and Goldberg (1997); p, Polubesova and Nir (1999); q, Wolthers et al. (2005); r, this study.

Concerning HFO, only one site type was defined ($>\text{FeOH}$), accordingly to Wilkie and Hering, (1996) and the reaction mechanism was monodentate binding, as demonstrated by EXAFS for a system at high Fe/As ratio (100-1000) by Waychunas et al., (1993). Contrariwise, calcite was modeled in the CCM model with “strong” ($>\text{sCaCO}_3^-$) and “weak” ($>\text{CaCO}_3^-$) sites (Sørensen et al., 2008, 2011). Illite, previously suggested as the main clay in the Toulon Bay, was modeled in CCM model (Manning and Goldberg, 1996, 1997). Arsenite and arsenate adsorption on iron sulfide compounds was evidenced (Bostick and Fendorf, 2003; Wolthers et al., 2005). The site density of pyrite was calculated around 3.7 sites nm^{-2} and the

BET surface area was estimated close to $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Bostick and Fendorf, 2003). The As adsorption on disordered mackinawite was characterized by a K_d value of 9 and 2 for As^{V} and As^{III} respectively (Wolthers et al., 2005). In order to use this parameter as an input for PHREEQC, these K_d values were converted to adsorption constants by taking account of the site density. Proposed reactions and calculated adsorption constants values used in this study were confirmed by Wolthers et al. (personal communication).

For: $A + >B = >B-A$

$$K = \frac{[>B - A]}{[A_T] \times [>B_T]}$$

And

$$K_d = \frac{[A_{free}]}{[A_{adsorbed}]} = \frac{[A_T] - [>B - A]}{ [>B - A]} = \frac{[A_T]}{ [>B - A]} - 1$$

Then

$$K = \frac{1}{(K_d + 1) \times [>B_T]}$$

Figure B.1: Estimated contents of the sediment main components at stations 3, 12 and 15.

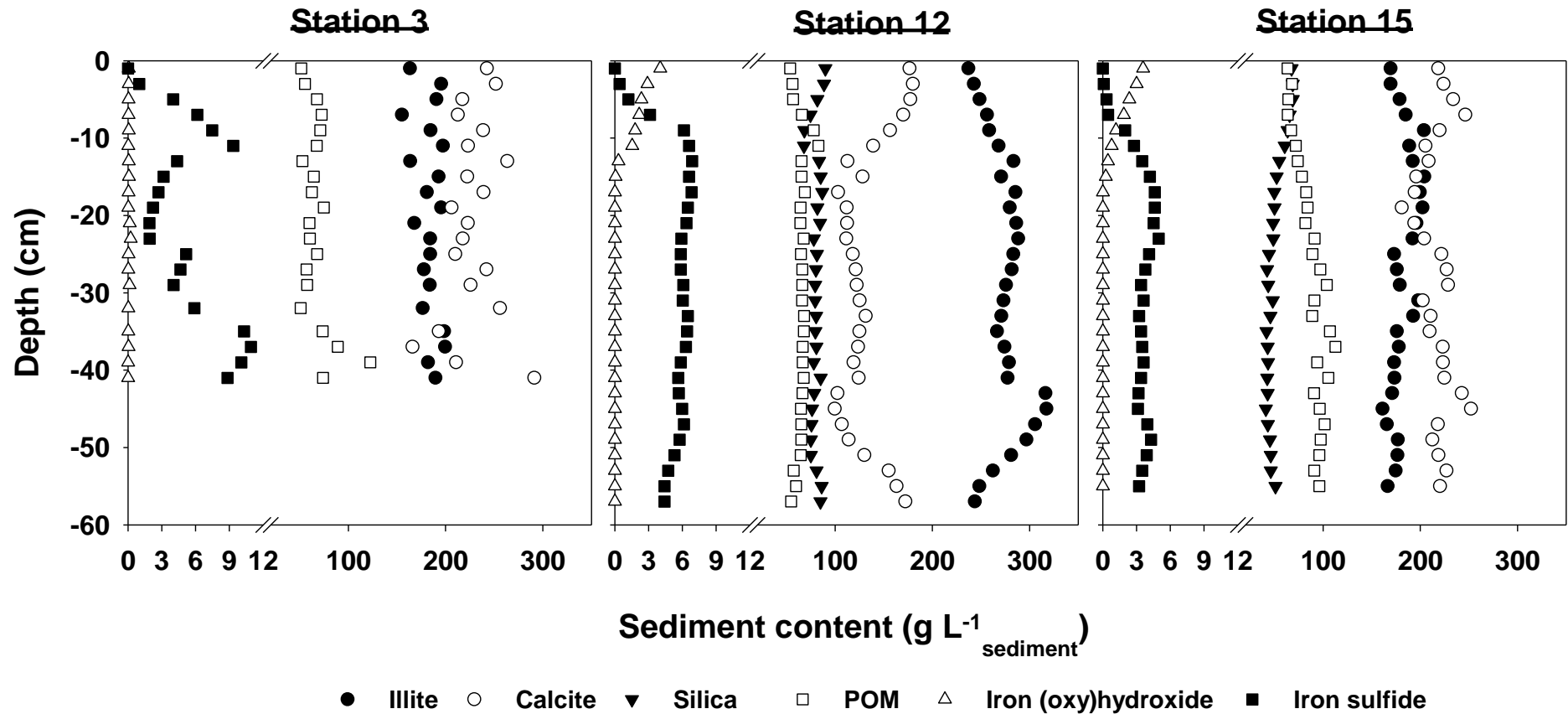


Figure B.2: Main fluorescence components determined by PARAFAC treatment.

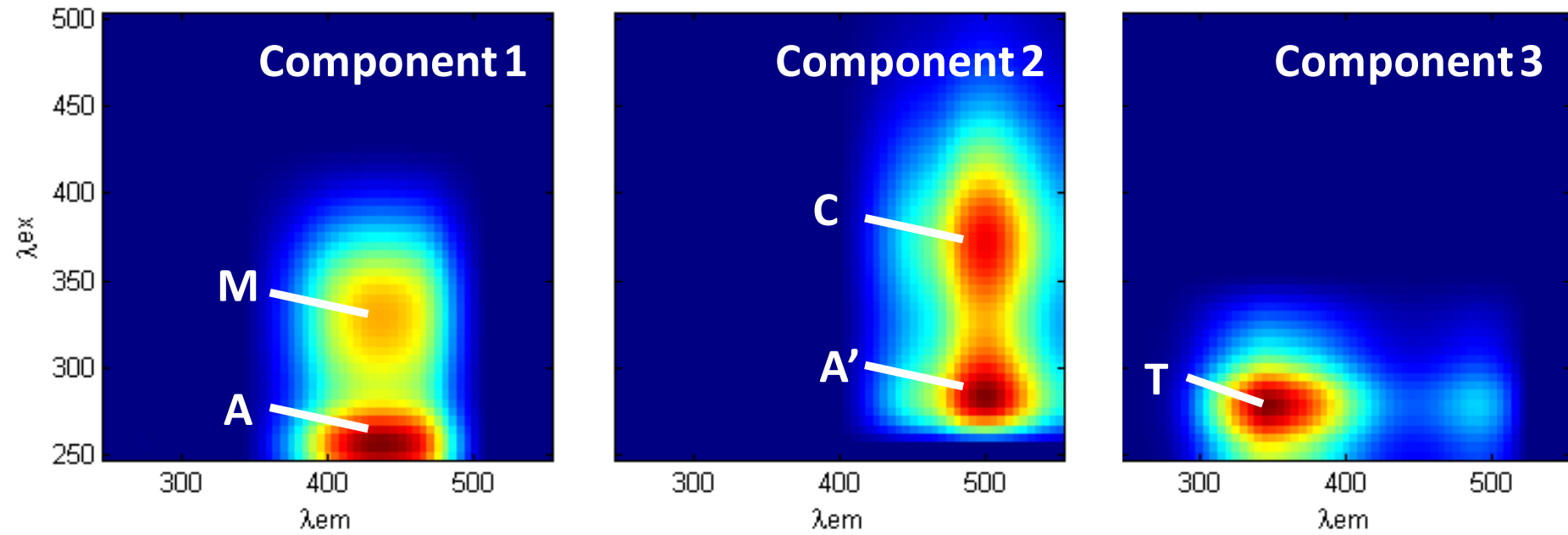
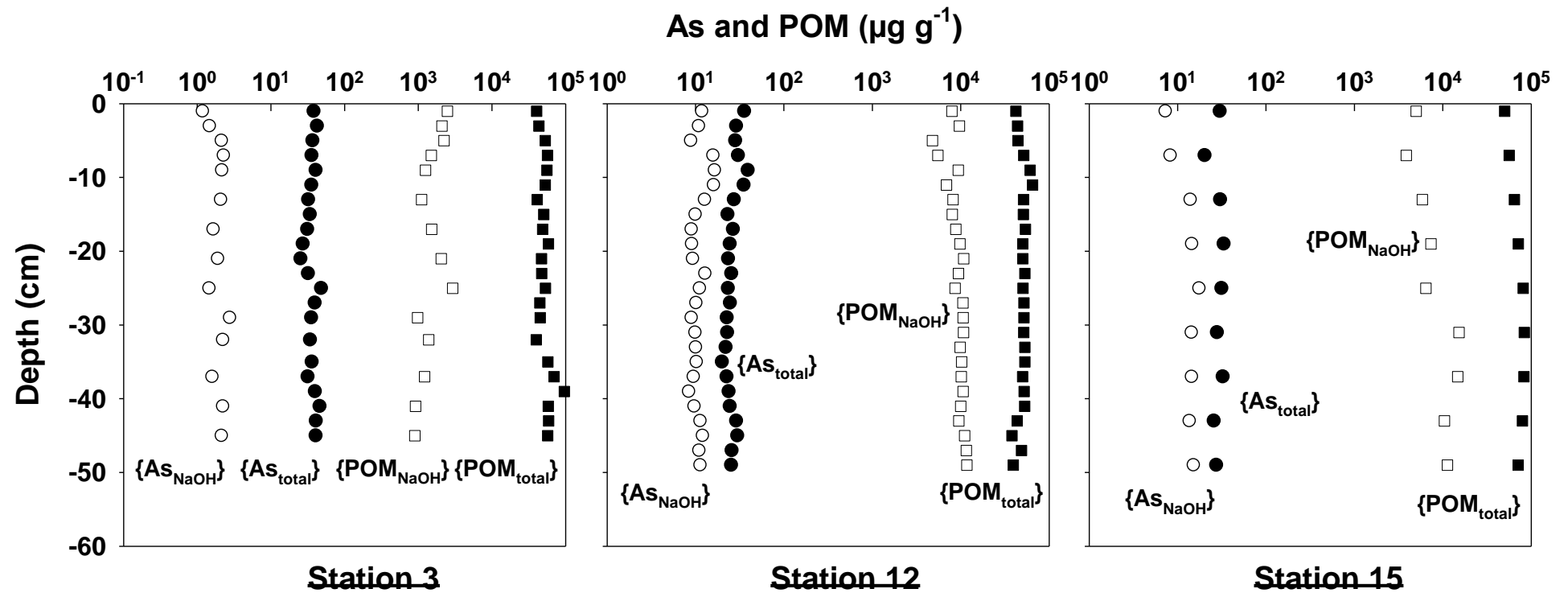


Figure B.3: Total (closed symbols) and 0.1 M-NaOH (open symbols) extracted amount of As (circle) and POM (square) measured at stations 3, 12 and 15.



Cette page a été laissée intentionnellement blanche

ANNEXES C: COMPLÉMENTS AU CHAPITRE V

C-1. *Materials and methods*

C-1.1. *Study site and sampling*

Samples were collected in Toulon Bay, located on the French Mediterranean coast. The semi-closed situation, low tide, intermittent fresh water input in addition to high anthropogenic activities have resulted in a high multi-contamination of the ecosystem, especially in sediments (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014; Pougnet et al., 2014). *Fig. V-1* represents Toulon Bay map with the location of three main anthropogenic activities (Navy, civil harbour, aquaculture) and the two urban river outlets (Las and Eygoutier). As previously detailed (Tessier et al., 2011), different sampling campaigns were conducted in 2008 and 2009 to get an exhaustive mapping of Toulon Bay's surface sediments, 54 stations being sampled using an interface corer (*Fig. V-1*). The corresponding samples were analysed for main trace metals total contents (Tessier et al., 2011), Hg/MeHg (Cossa et al., 2014) and Sn/butyl-Sn compounds (Pougnet et al., 2014).

In order to study trace metals sedimentary dynamic over both spatial (i.e. gradient of pollution) and temporal (i.e. seasons) variations, three specific stations (3B, 12, 15, *Fig. V-1*) were selected for further studies, considering the following specificities: station 3B is located in the Navy area, station 12 is close to a former Navy submarine base and station 15 is located close to fish/mussel farming area. Previous studies (Tessier et al., 2011; Dang et al., 2014) have evidenced that station 3B sediments were highly mixed, leading to an abnormal deep extension of the Fe/Mn-reactive layer and station 12 sediments were moderately mixed, resulting in buried contaminations peaks at -40 and -50 cm.

Sampling campaigns were performed by the assistance of the French Navy. For each campaign, sediments, overlying water (i.e. few cm above the SWI) and seawater column were sampled by divers. Samples from stations 3B and 15 were collected in February 2013 and October 2009. , respectively 10 campaigns were realized at station 12 in July 2009, April 2011 and every 2 months from May 2012 to July 2013 (Dang et al., 2014).

Sediments were recovered with an interface corer (10-cm diameter and 1-m long Plexiglass[®] tube) and only SWI well-preserved cores were kept. In May 2012, triplicate cores

were collected to assess the intra-site variation, in comparison with the expected seasonal variation. pH and Eh were measured with a 1-cm vertical resolution on separated predrilled cores using specific electrodes (Dang et al., 2014). The sediment cores were sliced each 2 cm under inert atmosphere (N_2) and centrifuged (4000 rpm, 15 min, 20°C, Sigma 3-18K). Porewater was recovered also under glove-box by filtration (0.2- μ m on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) and stored in the required vessels for further chemical analysis.

For each sampling campaign, seawater column samples were collected by divers filling 1L-FEP bottles at 0.5, 2.5, 5 and 10 m from the surface. Overlying water was sampled from a devoted sediment core, having a well-defined SWI, with a combination of parallel syringes to simultaneously recover water at 2, 5 and 15 cm above the SWI (Dang et al., 2014). Water samples were then filtered (0.2- μ m on-line syringe filters) and stored in required vessels.

Samples for dissolved organic matter analysis were stored in pre-calcinated (4h, 450°C) glass tube (24 mL with Teflon/silicon septum, Wheaton) and preserved with NaN_3 (1mM final concentration, Sigma Aldrich). All the material used for minor/trace elements analysis was carefully pre-cleaned (10% HNO_3 (Pro Analysis, Fisher Scientific), rinsed at least three times by MQ (18.2 M Ω , Millipore) water and filled with 0.2% HNO_3 (s.p., Merck) until use. Protocol for Fe, Mn and SO_4 overlying/porewater analysis was described elsewhere (Dang et al., 2014). For sulfide analysis, 1 mL of porewater was added in 2-mL Eppendorf[®] tube containing 0.5 mL of trap solution ($ZnCl_2$, gelatin, chloroform, (Metzger et al., 2007)). For minor and trace elements analysis by HR ICP-MS, an aliquot of samples was stored in 6-mL HDPE tubes. Aliquot of water column and overlying water samples was stored in 60-mL FEP bottles for trace metals analysis by voltammetry. All the samples for minor and trace elements analysis were stored in acid condition (0.2% v/v, HNO_3 , s.p. Merck). Liquid samples were kept in the dark at 4°C until analysis and solid fraction was placed in HDPE bottles, freeze-dried, 2-mm sieved and kept deep frozen (-18°C) until use.

C-1.2. *Sediment analysis*

Semi-total elements contents were measured after aqua regia and microwave digestion, according to a previously described protocol and validated using PACS-2 certified material (National Research Council of Canada; n = 20, accuracy between 0.9 and 7% according to the considered elements; Tessier et al., 2011). Selective extractions (ascorbate

solution, acid and alkaline solution (1M HCl and 0.1M NaOH, respectively)) were also performed on the sediment samples. Ascorbate extraction at pH 8.2 was carried out to selectively extract the elements associated to the poorly crystalline Fe (oxy)hydroxides (Paul et al., 2009). Acid extraction (1M HCl, s.p. Merck) was performed to assess the potential bioavailability and mobility of major and trace elements (Larrose et al., 2010). Alkaline conditions are known to efficiently extract a significant fraction of particulate organic matter (POM), Al, P, As and a lower fraction of trace metals (Ho et al., 2012). More details about protocols and cautions were presented elsewhere (Dang et al., 2014).

The concentrations of minor/trace elements (Al, Ag, As, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Cu, Cd, Co, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn) in all extracts were analyzed by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (HR ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan; Lenoble et al., 2013).

C-1.3. *Porewater and seawater analysis*

Dissolved Organic and Inorganic Carbon (DOC and DIC) concentrations were determined using a TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu) (Dang et al., 2014). UV-Vis absorbance spectra (200-600 nm, slit 0.5 nm) were recorded using a double beam UV-1800 spectrophotometer (Shimadzu) on 1-cm quartz SURPRASIL[®] cuvette. The MQ water was used as reference solution. More details were presented in Dang et al. (under revision). Absorbance measured at 254 nm (A_{254}), 355 nm (A_{355}) and DOC were used to calculate E_2/E_3 ratio (Wang et al., 2009) and $SUVA_{254}$ (Weishaar et al., 2003) which indicate the mean molecular weight of DOM and its aromaticity, respectively.

Soluble sulfide (ΣHS^-) were performed by the method described in Metzger et al. (2007). HR ICP-MS was used for the determination of dissolved minor/trace elements (Al, As, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Cu, Co, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn) concentrations in porewater. Ag and Cd concentrations in porewater were not determined by ICP due to the too high matrix/interference effects associated to low levels. Trace concentrations of Cd, Cu, Ni, Co, Pb and Zn in overlying water and seawater were measured by voltammetric method (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) for Cd, Cu, Pb and Zn and Adsorptive Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry (ADPCSV) for Ni and Co using nioxime (10^{-5} M) as a complexing ligand). Measurements were performed on a fully-automated system based on homemade autosampler, AutolabIII

(EcoChemie) potentiostat and VA663 (Metrohm) mercury drop electrode, controlled by GPES 4.9 software (EcoChemie). Details about instruments, analysis conditions and data treatment were provided elsewhere (Louis et al., 2009a; Oursel et al., 2013).

C-2. *Supporting information***Table C.1:** Implemented reactions in minteq database of PHREEQC.

#	Reactions	Log K	Ref.
<i>Sulfate/sulfide</i>			
1	$\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-34	a
2	$\text{HS}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	6.98	b
3	$\text{HS}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	-18.57	c
<i>Dissolved copper and lead interactions</i>			
4	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	2.7	d
5	$\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-} = \text{CuS}^-$	25.99	e
6	$\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{Cu}(\text{HS})$	27.72	e
7	$\text{Cu}^+ + 2\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{HS})_2^-$	53.86	e
8	$\text{Cu}^+ + 3\text{S}^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{HS})_3^{2-}$	74.28	e
9	$\text{Cu}^+ + 4\text{S}^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{HS})_4^{3-}$	94.4	e
10	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}$	22.17	e
11	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{Pb}(\text{HS})^+$	23.9	e
12	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Pb}(\text{HS})_2$	50.04	e
13	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{S}^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{Pb}(\text{HS})_3^-$	70.46	e
14	$\text{Pb}^{2+} + 4\text{S}^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{Pb}(\text{HS})_4^{2-}$	90.58	e
<i>Solid precipitation</i>			
15	Sulfur: $\text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HS}^-$	-2.2	f
16	Covellite: $\text{CuS} + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{HS}^-$	-22.27	g
17	Chalcocite: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+ = 2\text{Cu}^+ + \text{HS}^-$	-34.6	h
18	PbS(am): $\text{PbS} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-13.8	i
19	Galena: $\text{PbS} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-12.25	j
20	Anglesite: $\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.79	k
21	$\text{Pb}(\text{OH})_2: \text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-15.3	k
22	$\text{PbCO}_3: \text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.2	k

References: a, (Stumm and Morgan, 1981); b, (Boudreau, 1997); c, (Schoonen and Barnes, 1988); d, (Emerson et al., 1983); e, (Balistrieri et al., 1992); f, (Jacobs and Emerson, 1982); g, (Shea and Helz, 1988); h, (Martell and Smith, 1977); i, (Villegas-Jiménez, 2000); j, (Uhler and Helz, 1984); k, (Martell et al., 2002)

Figure C.1: Representation of two principal components (PC) obtained by PCA treatment of the dataset on (a) 33 elements and (b) 130 sediment samples. On the right figure, cross, circle, square symbols represent sediments cores of stations 3B, 12 and 15, respectively. Grey and black symbols (circle and square) represent sediments below -10 cm and sediments from SWI to -10 cm layer, respectively. Surface sediments (54 stations, 0-5 cm) from the small and large parts of the Toulon Bay are depicted by black and open triangles, respectively.

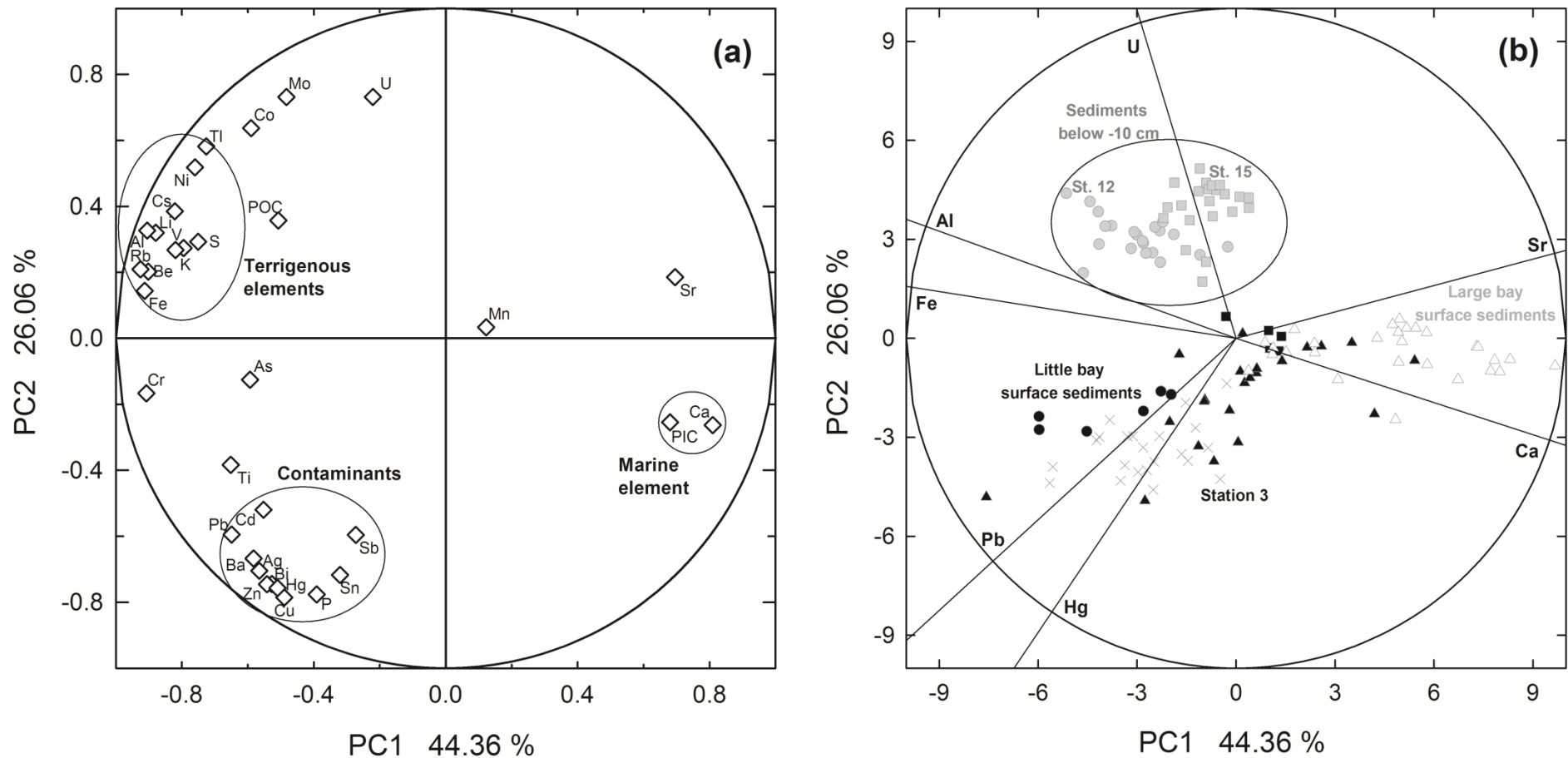


Figure C.2a: Total concentration of Ba and P as a function of Al in 130 samples all around the Toulon Bay. Cross, circles, square symbols represent sediment cores of stations 3B, 12 and 15, respectively. Grey and black symbols (circle and square) represent sediments below -10 cm and sediments from SWI to -10 cm layer, respectively. Surface sediments (54 stations, 0-5 cm) from the small and large parts of the Toulon Bay are depicted by black and open triangles, respectively.

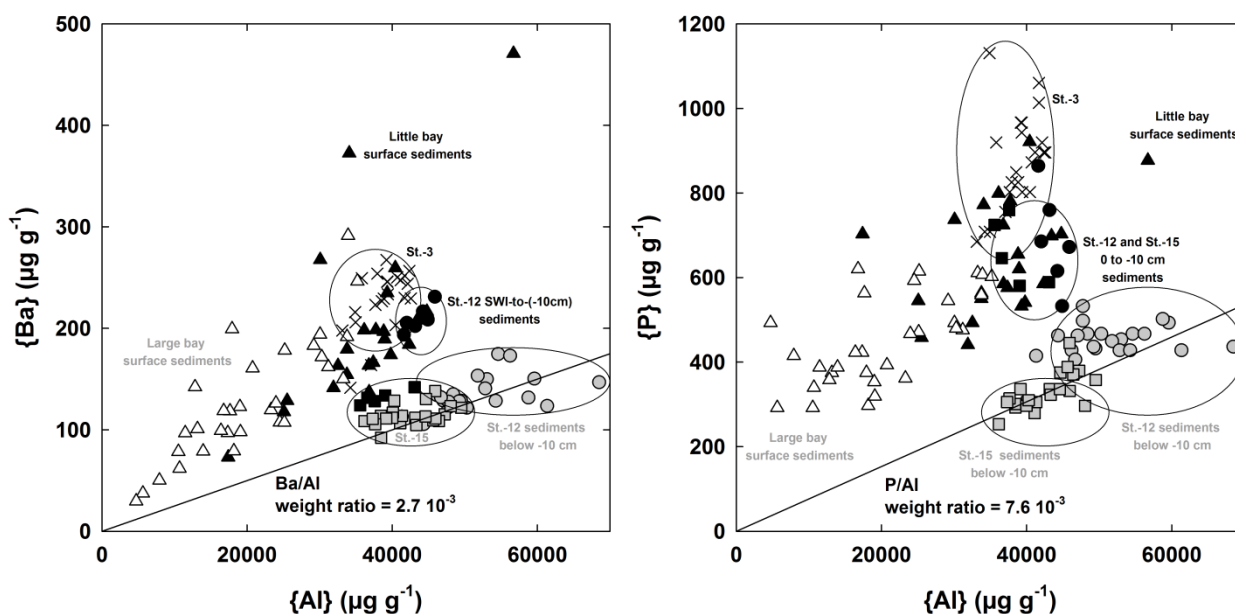


Figure C.2b: Relationship of anthropogenic Ba, P ($\{Ba_{\text{anthr}}\}$ and $\{P_{\text{anthr}}\}$) and Cu in the small Toulon bay. The symbols are the same as previously described.

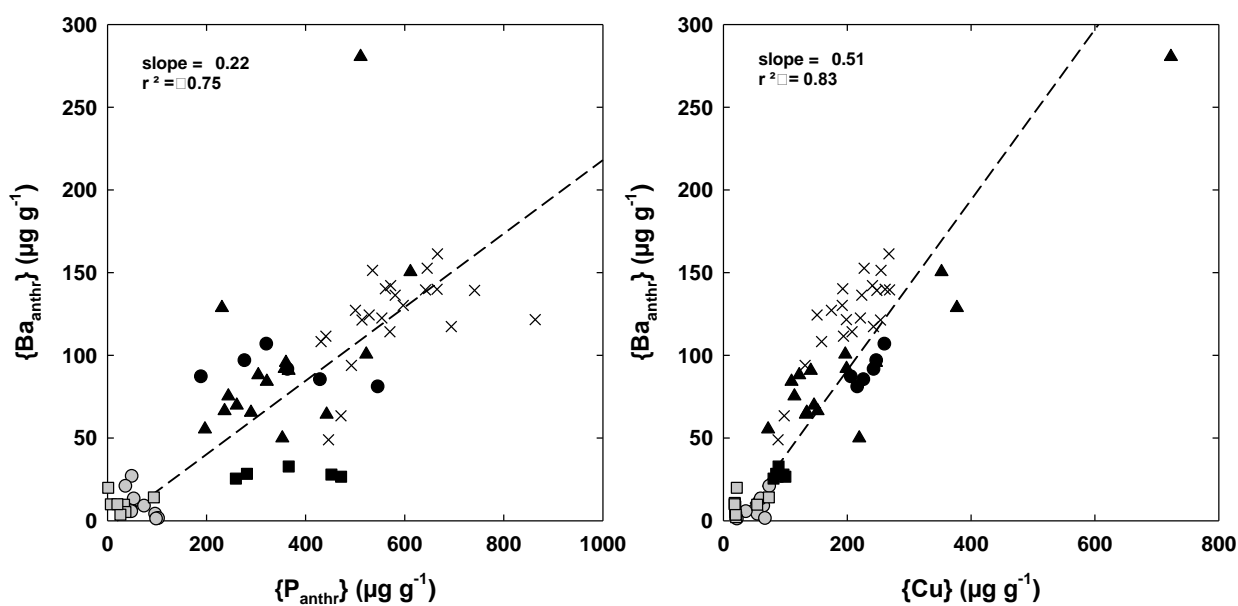


Figure C.3: 3D Representation of the three principal components (PC) obtained by PCA treatment of the dataset on 24 elements and 194 selectively-extracted fractions of sediments at stations 3B, 12 and 15.

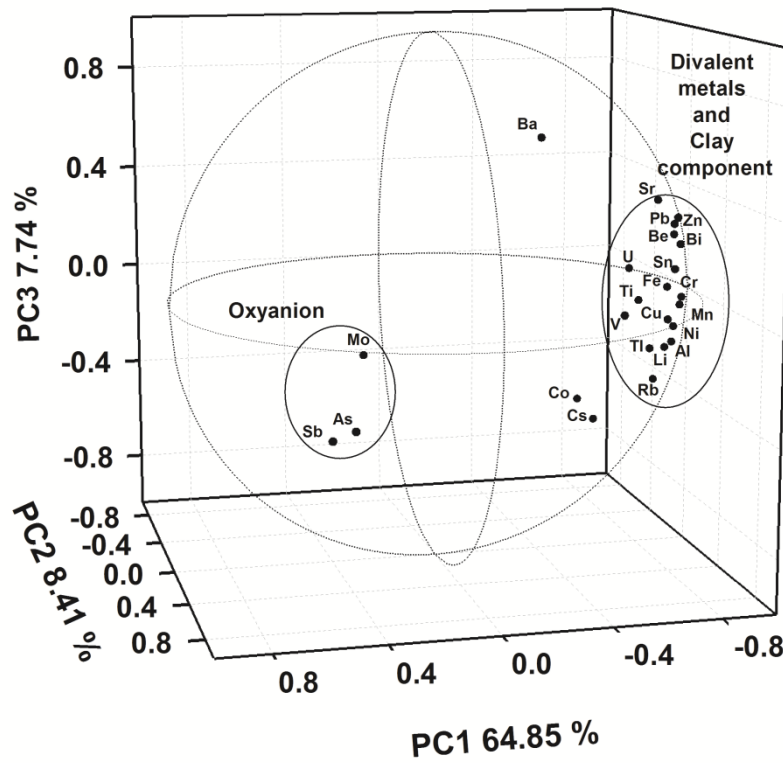


Figure C.4: Contour plots of Co, Mn, Cu, DOC, Ni, Pb and sulphide depth profiles of the 10 sampling campaigns at station 12.

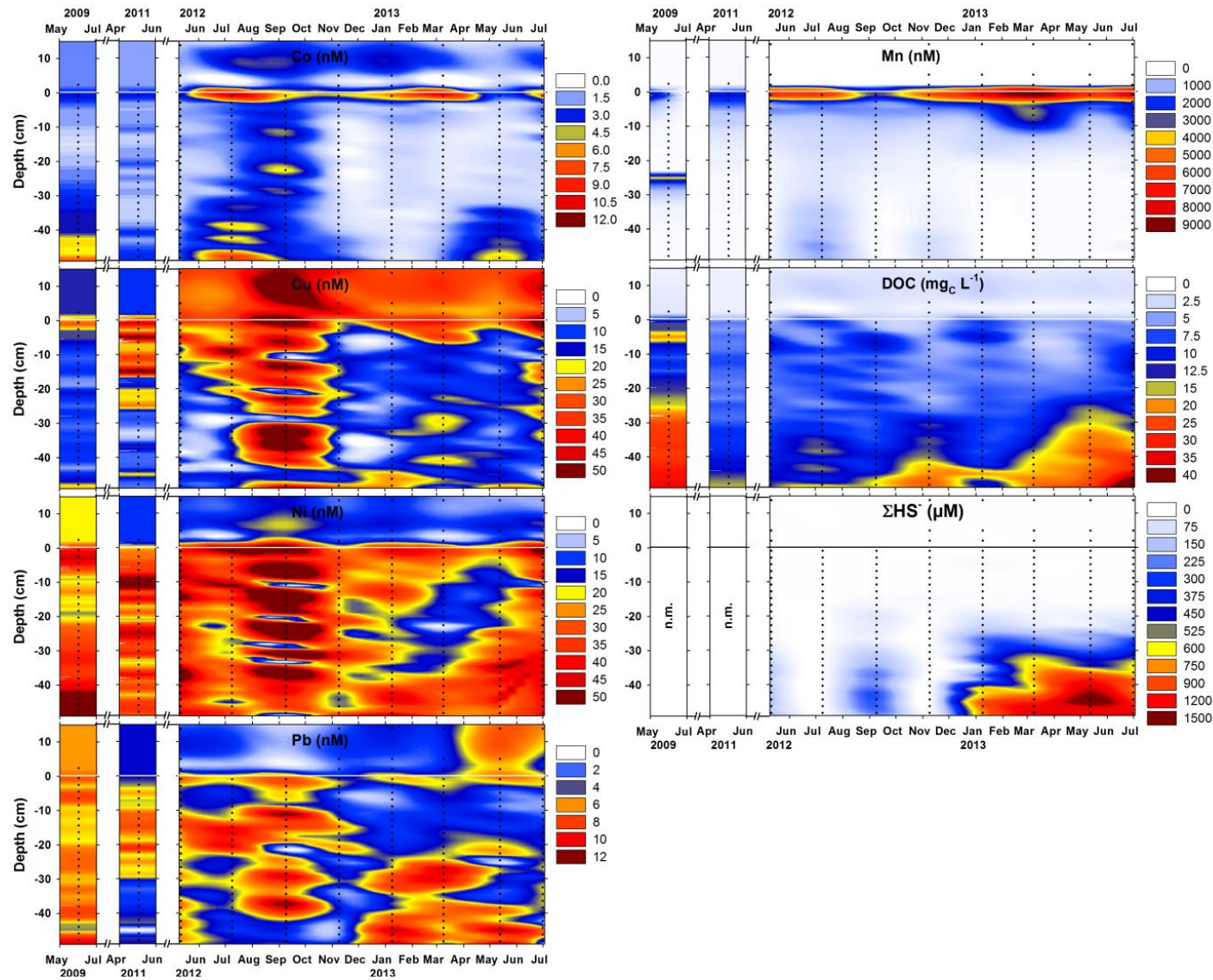
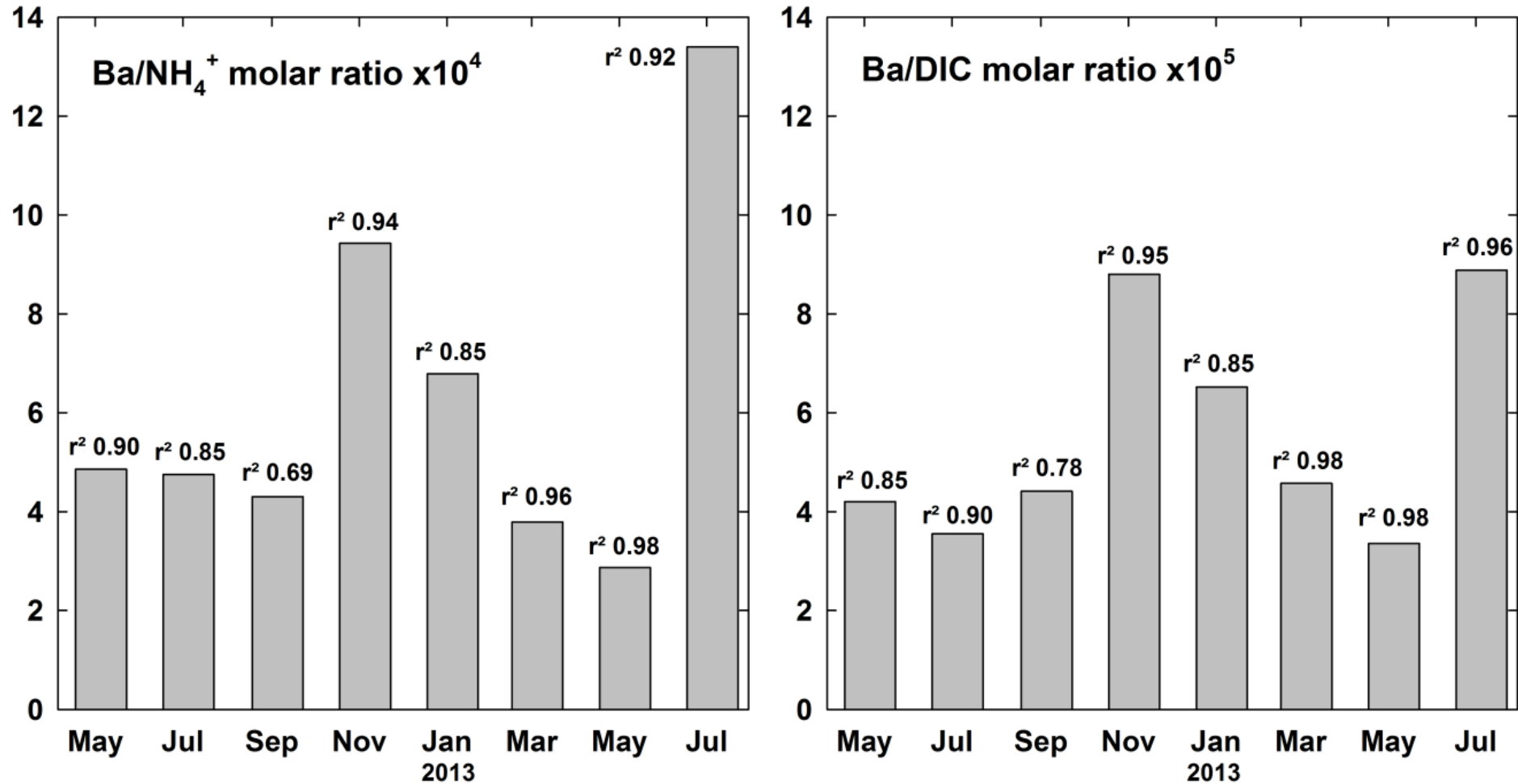


Figure C.5: Temporal variations of Ba/NH₄⁺ and Ba/DIC molar ratio recorded at station 12. The correlation coefficients were shown for each campaign.



ANNEXES D: COMPLEMENTS AU CHAPITRE VI

D-1. *Materials and methods*

D-1.1. *Study site and sampling*

The Toulon Bay hosts a large urban area on the French NW Mediterranean coast where various anthropogenic activities (Navy/civil harbours, aquaculture, urban sewage release, industries...) have resulted in severe multi-contamination of the ecosystem, especially in sediments (Tessier et al., 2011; Cossa et al., 2014b; Dang et al., 2014; Pougnet et al., 2014). Two urban river outlets (Las and Eygoutier Rivers) represent the main freshwater inputs to the bay, located on the north shore, whereas the main anthropogenic activities cover large areas around the Toulon Bay (*Fig. VI-1*).

The studied sediments were collected at 54 stations covering the whole bay using an interface corer (10-cm diameter and 1-m long Plexiglass[®] tube; *Fig. VI-1*) with the support of French Navy (boats, materials, divers), as detailed elsewhere (Tessier et al., 2011; Dang et al., 2014). Briefly, for each site, duplicate cores were sliced for surface sediments (0-5 cm) and slices were pooled, homogenized in HDPE 1-L bottles and deep-frozen (-18°C). Moreover, five specific stations (MIS, 3B, 12, 15 and 23, *Fig. VI-1*) were investigated to collect interface sediment cores (~50 cm). Only cores with SWI well-preserved were kept. The stations MIS and 3B are located in the Navy area, the station 12 is close to a former Navy submarine base and the station 15 is in the aquaculture area. Finally, the station 23 is situated in the large bay, in front of the Eygoutier River outlet. The interface cores were sliced each 2 cm under inert atmosphere (N₂). Slices were then centrifuged (4000 rpm, 15 min, Sigma 3-18K). Porewater was recovered in a glove-box by filtration (0.2-µm on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) and stored in the adapted vessels. The solid fraction was deep-frozen in HDPE bottles, freeze-dried, 2-mm sieved and kept deep-frozen (-18°C) until analysis.

To evaluate the surface (0.5 m) distribution of Pb concentrations in the water column of Toulon Bay, water samples were collected at 40 stations covering the whole bay in early summer (June 24th 2013) and winter (February 17th 2014). At each station, raw (unfiltered) and filtered (0.2 µm cellulose nitrate filter, Sartorius) seawater samples were stored in FEP bottles (Nalgene), previously acid-cleaned (10% HNO₃, pro analysis), thoroughly rinsed with mQ water (18.2 MΩ, Millipore) and acid-conditioned (0.1% HNO₃, s.p., Merck) before being

rinsed with raw/filtered water from the site. Samples were acidified (0.2%, HNO₃, s.p., Merck) and digested for 24h under UV irradiation (100W, (Louis et al., 2009)) to assess the total acid-leachable (hereafter considered as "total") and the dissolved trace metal concentrations. Additional surface water (0.5 m) was sampled in 2-L HDPE pre-cleaned bottles at 6 stations the 21st of October 2013 (*Fig. VI-1*) to analyse Pb isotopic signature.

Mussels (35-65 mm, *Mytilus galloprovincialis*) were sampled in the aquaculture area close to the station 15 within the framework of the RNO/ROCCH program since 1979. Samplings were performed seasonally until 2002 and twice a year (February and November) since 2003. The mussels were depurated for 24 h in a polyethylene aquarium filled with filtered seawater from the station. The soft tissues were separated from shell, freeze-dried and deep-frozen (-20°C).

D-1.2. *Sediment and mussel samples analysis*

Semi-total element concentrations in sediments were measured after aqua regia/microwave digestion according to a previously described protocol and validated using PACS-2 certified materials (National Research Council of Canada; accuracy between 0.9 and 7% according to the considered element; Tessier et al., 2011). Mussel (*Mytilus galloprovincialis*) samples from Lazaret Bay were taken from the French national mussel watch project (RNO/ROCCH) sample bank operated by IFREMER. Samples were available as dried powder. Aliquots (150 – 205 mg) were digested with 8 mL of HNO₃ (ultrapure), under microwave using a MARS-5 (CEM Corporation) equipped with a carousel holding 12 Teflon vessels and controlled both on temperature and pressure. Digests were then diluted to 50 mL with mQ (18.2 MΩ) before analysis.

Lead concentrations in sediment extracts (54 from surface cartography, 125 from interface cores) were analyzed by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer at RBI laboratory (HR ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, more details in Lenoble et al., 2013).

Stable Pb isotopes (²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) were measured by quadrupole ICP-MS (1) on a representative set of sediments samples (34 surface sediments, 53 from interface cores) at EPOC-Bordeaux laboratory (XSeries 2, ThermoScientific, more details in Petit et al. (2013)); and (2) on mussels extracts at LBCP-IFREMER laboratory (Element X series, Thermo Electron Corporation). Mass bias and instrumental drift were corrected with a standard

bracketing method by analyzing NIST SRM-981 certified reference material every 2 samples. The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ internal relative standard deviation were in the range of 0.16-0.24% (n = 192) and 0.10-0.16% (n = 10) for sediments and mussels analysis, respectively. Accordingly, the standard deviation on Pb isotopes ratio wasn't plotted in the following figures as it falls within the symbol size.

D-1.3. *Seawater sample analysis*

Total and dissolved Pb concentrations in seawater samples were determined by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). More details on instruments and analytical procedure were described elsewhere (Oursel et al., 2013). Fe and Mn concentrations in water samples from sediment resuspension experiments (see part 2.4) were measured by HR ICP-MS.

Seawater samples for analysis of Pb isotopes analysis were filtered (0.45 μm , polycarbonate, Nucleopore) in a laboratory clean room, under nitrogen pressure. Filtrates were acidified (0.1% HNO_3 s.p.) and stored in polyethylene bottles protected by double bags. Lead extraction from the seawater matrix was performed by dithiocarbamate chelation, extraction into an immiscible organic solution and back-extraction with diluted HNO_3 following an adapted protocol of (Danielsson and Magnusson, 1982), as described by (Chiffolleau et al., 2004). In brief, a sample aliquot (400 - 500 g) was buffered to pH 5.5 with ammonium acetate (ultrapure) solution. APDC/DDDC chelating solution was then added and shaken to homogenize. Freon was added next and shaken vigorously. After phase separation, the freon phase was carefully collected. This freon extraction step was repeated twice. Collected organic phase was then treated with 0.5 mL HNO_3 (ultrapure) and 2 mL mQ water to degrade the dithiocarbamate chelates. After vigorous shaking and phase separation, the aqueous phase was collected. 1 mL of the extract was diluted to 5 mL with mQ before analysis. Stable Pb isotope ratios were measured according to the same procedure as mussel digest samples.

D-1.4. *Sediment resuspension experiments*

In order to assess the potential of Pb mobilization during sediment resuspension events (e.g. storm, boat traffic, dredging ...), experiments were performed in laboratory using sediments from various sites presenting a large range of contamination. Sediment cores were collected at stations MIS, 3B, 12 and 15 as previously described, sliced under N_2 conditions,

and aliquots of surface/suboxic (0-2 cm, stations MIS, 3B, 12 and 15) and deep/anoxic (20-22 and 30-32 cm for stations 3B and MIS, respectively) sediments were kept under inert atmosphere until the start of the resuspension experiments. The solid/liquid (S/L) ratio was setup to $\sim 1 \text{ g L}^{-1}$ (expressed in dry weight), a value close to in-situ levels of SPM measured during surface sediment reworking (personal data). Sediment aliquots were then transferred into pre-cleaned 1L or 2L FEP bottles (Nalgene), and filled with the corresponding unfiltered surface (0.5 m) seawater from each sampling station. FEP bottles were then immediately submitted to head-over-head agitation (15 rpm, Heidolph Reax 20) for 2 weeks. After 10 different contact times (5, 15, 30 min, 1, 3, 7 h, 1, 2 days and 1, 2 weeks), agitation was stopped for few minutes in order to allow particles settling, then a 50 mL aliquot was sampled from the surface of the supernatant using pre-cleaned syringes and FEP tube, immediately filtered through 0.45 μm filters (hydrophilic PTFE, Millex LCR, Millipore), stored in 60 mL FEP bottles, acidified (0.2% HNO_3 , suprapur, Merck) and UV digested as previously described, before dissolved Pb, Mn/Fe concentrations measurement. To minimize S/L ratio variations, 50 mL of unfiltered ambient seawater were injected at each sampling time. In order to maintain stable oxic conditions (i.e. as encountered in the bay water column during sediment resuspension due to dredging or boat traffic), FEP bottles were opened at least once a day during the two weeks. Parallel resuspension batches were performed in separate HDPE bottles to monitor the daily variations of physico-chemical parameters (T, pH, Eh, dissolved O_2) using multi-probes (Hach Lange), without sample contamination.

D-2. *Supporting information***Table D.1:** The Pb stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) of different Pb sources.

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	Sample type	Reference	
Natural	1.1730	0.4780	Sediment pre 1870	(Hamilton and Clifton, 1979)	
	1.1770	0.4810	Sediment pre 1870	(Hamilton and Clifton, 1979)	
	1.1970	0.4840	Pre/early industrial sediments	(Monna et al., 1997)	
	1.2100	0.4864	Inland whole soil	(Harlavan et al., 2010)	
	1.1900	0.4840	Emission pre1992	(Harlavan et al., 2010)	
	1.2002	0.4833	Miocene rock and soil	(Monna et al., 1995)	
	1.1783	0.4768	Pelagic sediments	(Chow and Patterson, 1962)	
	1.2028	0.4869	Miocene carbonate	(Luck and Othman, 1998)	
	1.2046	0.4868	Palaeocene carbonate	(Luck and Othman, 1998)	
	1.2019	0.4856	Soil carbonate	(Luck and Othman, 1998)	
	1.2219	0.4872	Miocene silicate	(Luck and Othman, 1998)	
	1.2043	0.4840	Palaeocene silicate	(Luck and Othman, 1998)	
	1.2034	0.4848	Soil silicate.	(Luck and Othman, 1998)	
	Mean	1.1947	0.4832		
	Minimal	1.1730	0.4768		
Maximal	1.2219	0.4872			
Industrial emission	1.1158	0.4665	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1219	0.4680	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1094	0.4647	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1091	0.4649	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1123	0.4653	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1124	0.4658	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1212	0.4676	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1219	0.4680	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1211	0.4681	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1159	0.4668	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1181	0.4672	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1069	0.4643	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1008	0.4629	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1221	0.4681	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1342	0.4709	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1319	0.4706	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1042	0.4638	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1453	0.4721	Airbone Particulate matter	(Monna et al., 1997)	
	1.1150	0.4662	Emission post1992	(Harlavan et al., 2010)	
	1.1530	0.4744	Emission Cairo	(Harlavan et al., 2010)	
	1.1230	0.4671	Emission Turkey	(Harlavan et al., 2010)	
Mean	1.1196	0.4673			
Minimal	1.1008	0.4629			
Maximal	1.1530	0.4744			

Metal refineries	1.1549	0.4736	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1576	0.4738	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1569	0.4737	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1563	0.4735	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1565	0.4737	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1579	0.4741	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1565	0.4737	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1574	0.4739	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1583	0.4743	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1575	0.4741	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1584	0.4743	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1667	0.4767	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1633	0.4755	impacted soil-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1040	0.4638	Slag-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1305	0.4712	dust-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1273	0.4706	dust-Pb, Zn refinery	(Cloquet et al., 2006)
	1.1176	0.4672	Fe-Mn metallurgy plant	(Véron et al., 1999)
	1.1064	0.4635	Fe-Mn metallurgy plant	(Véron et al., 1999)
	1.1099	0.4643	Fe-Mn metallurgy plant	(Véron et al., 1999)
	1.1336	0.4703	Lead smelter	(Véron et al., 1999)
1.1323	0.4700	Lead smelter	(Véron et al., 1999)	
Mean	1.1438	0.4717		
Minimal	1.1040	0.4635		
Maximal	1.1667	0.4767		
Gasoline	1.0693	0.4550		(Monna et al., 1997)
	1.0806	0.4580		(Monna et al., 1997)
	1.0942	0.4604		(Monna et al., 1997)
	1.0942	0.4607		(Monna et al., 1997)
	1.0753	0.4565		(Monna et al., 1997)
	1.0878	0.4592		(Monna et al., 1997)
	1.0736	0.4563		(Monna et al., 1997)
	1.0856	0.4588		(Monna et al., 1997)
	1.0943	0.4602		(Monna et al., 1997)
	Mean	1.0839	0.4584	
Minimal	1.0693	0.4550		
Maximal	1.0943	0.4607		
European coal	1.1840	0.4799		(Farmer et al., 1999)
	1.1809	0.4786		(Chiaradia and Cupelin, 2000)
	1.1675	0.4778		(De Vleeschouwer et al., 2009)
	1.1700	0.4776		(Walraven et al., 1997)
	1.1550	0.4779		(Diaz-Somoano, 2009)
	1.1800	0.4830		(Walraven et al., 2013)
	1.1740	0.4820		(Walraven et al., 2013)
	1.1810	0.4820		(Walraven et al., 2013)
	1.1710	0.4800		(Walraven et al., 2013)
	1.1710	0.4790		(Walraven et al., 2013)
	1.1770	0.4820		(Walraven et al., 2013)
1.1820	0.4830		(Walraven et al., 2013)	

ANNEXES D : COMPLEMENTS AU CHAPITRE VI

	1.1800	0.4830		(Walraven et al., 2013)	
	1.1840	0.4830		(Walraven et al., 2013)	
	1.1820	0.4840		(Walraven et al., 2013)	
Mean	1.1760	0.4808			
Minimal	1.1550	0.4776			
Maximal	1.1840	0.4840			
Steel metallurgy plant	1.2226	0.4991		(Véron et al., 1999)	
	1.2064	0.4953		(Véron et al., 1999)	
	1.1944	0.4922		(Véron et al., 1999)	
	1.1829	0.4886		(Véron et al., 1999)	
	1.1786	0.4869		(Véron et al., 1999)	
	1.1897	0.4904		(Véron et al., 1999)	
	Mean	1.1958	0.4921		
	Minimal	1.1786	0.4869		
Maximal	1.2226	0.4991			
Urban wastes	1.1540	0.4742	French southern cities/villages	(Luck and Othman, 1998)	
	1.1620	0.4755	French southern cities/villages	(Luck and Othman, 1998)	
	1.1552	0.4772	French southern cities/villages	(Luck and Othman, 1998)	
	1.1543	0.4734	French southern cities/villages	(Luck and Othman, 1998)	
	1.1673	0.4766	French southern cities/villages	(Luck and Othman, 1998)	
	1.1600	0.4741	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1609	0.4738	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1600	0.4743	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1613	0.4752	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1547	0.4741	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1585	0.4737	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1476	0.4722	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1494	0.4724	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1479	0.4734	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1578	0.4741	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	1.1577	0.4745	French southern cities/villages	(Monna et al., 1995)	
	Mean	1.1587	0.4743		
Minimal	1.1476	0.4722			
Maximal	1.1673	0.4772			

Figure D.1: Pb stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, circle and square, respectively) and Pb contents depth profiles (diamond) at 50-cm interface core of stations 3B and 23. The filled areas with increasing grey scale indicate specific signature of industrial Pb, leaded gasoline and natural Pb, respectively. The full and dashed lines represent the variation range and the average value of the Pb isotopes ratios recorded in surface sediments ($n = 54$) of Toulon Bay, respectively.

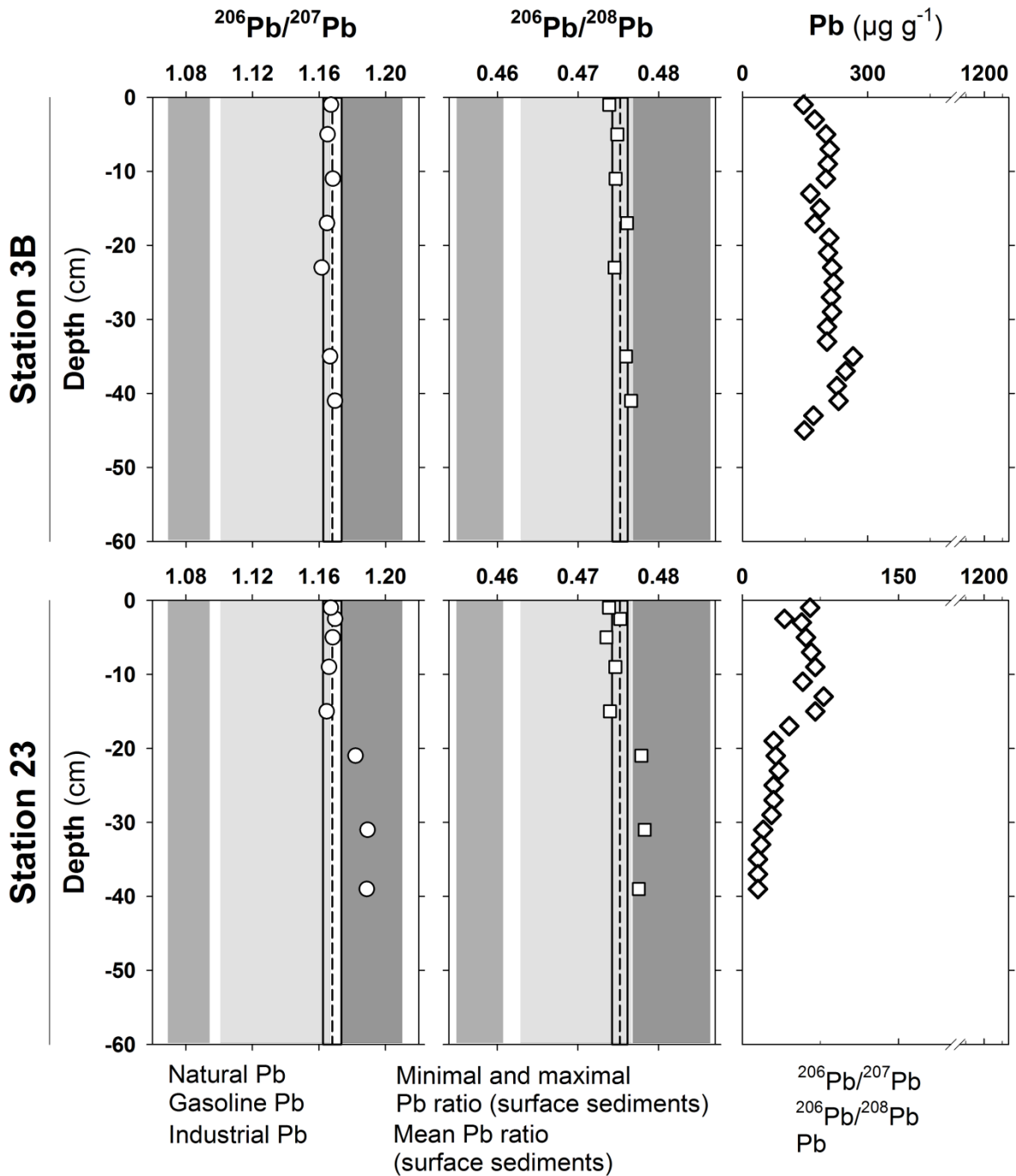


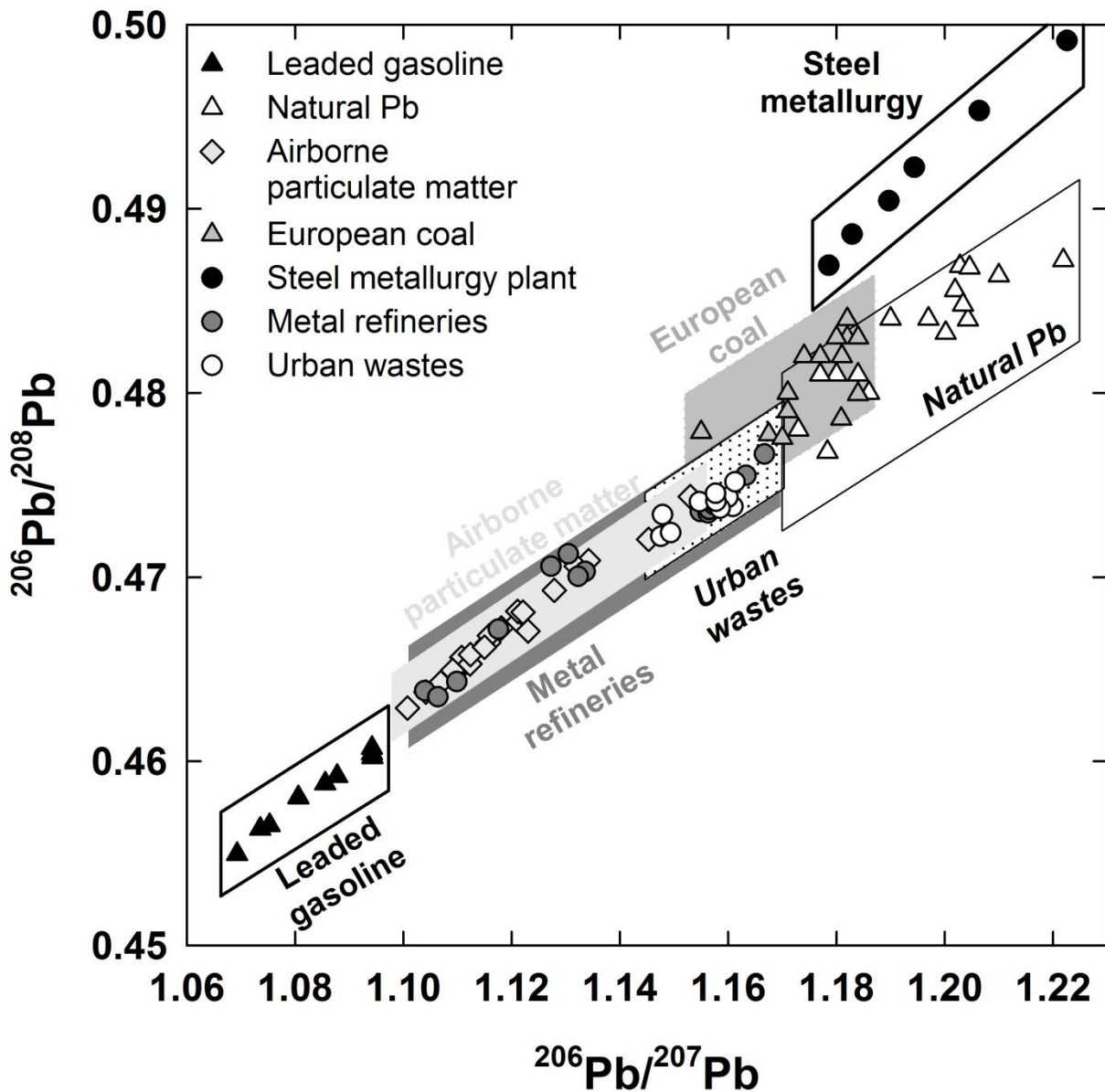
Figure D.2: The Pb stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) of different Pb sources.

Figure D.3: Time variation of pH, dissolved Pb, Fe and Mn concentrations released during sediment resuspension simulation using sediments from station 3B. The open circles illustrate the initial values measured in seawater. The grey circles represent the contribution of porewater dilution and the black circles represent the measured values at 10 contact time.

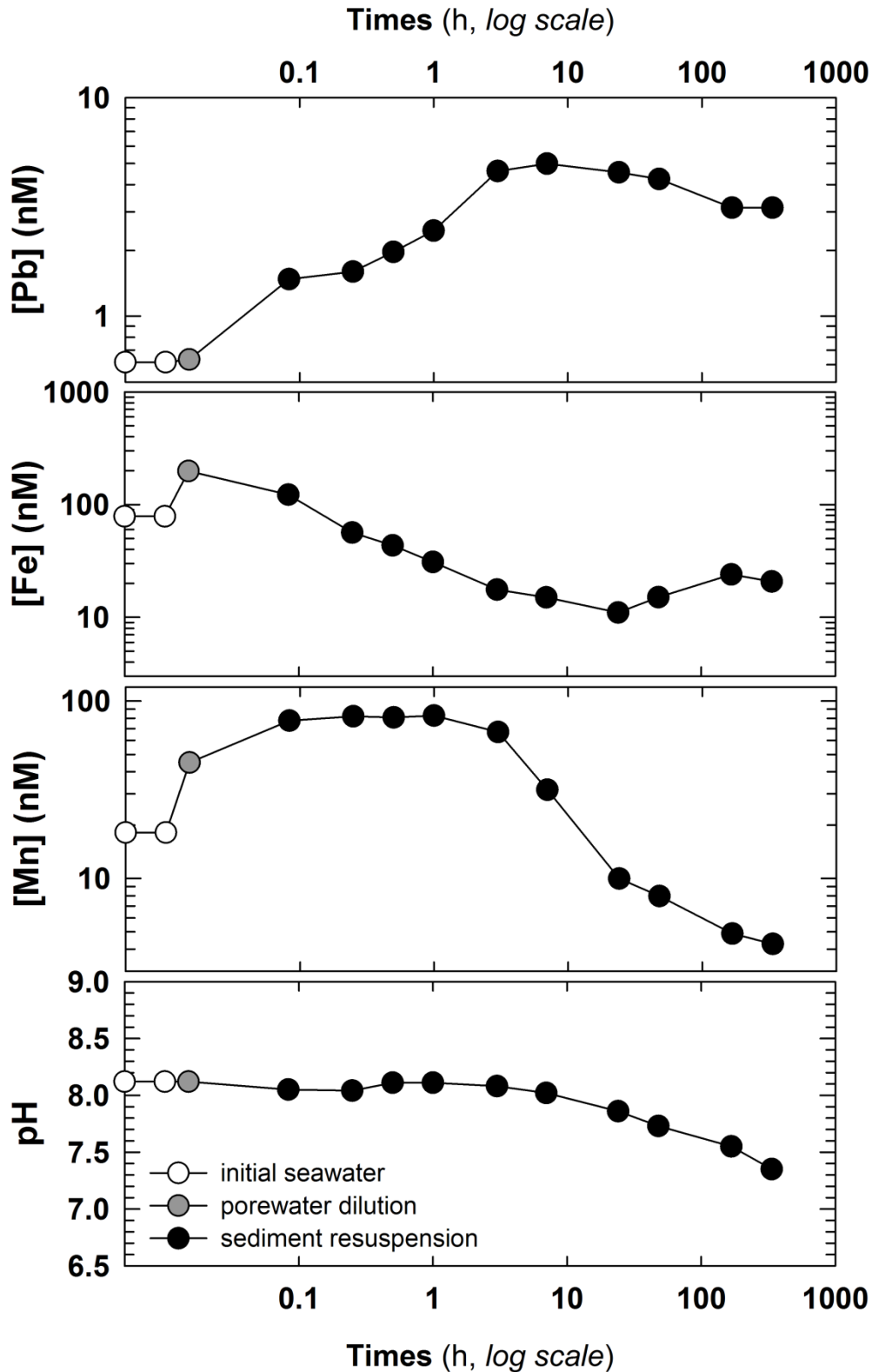
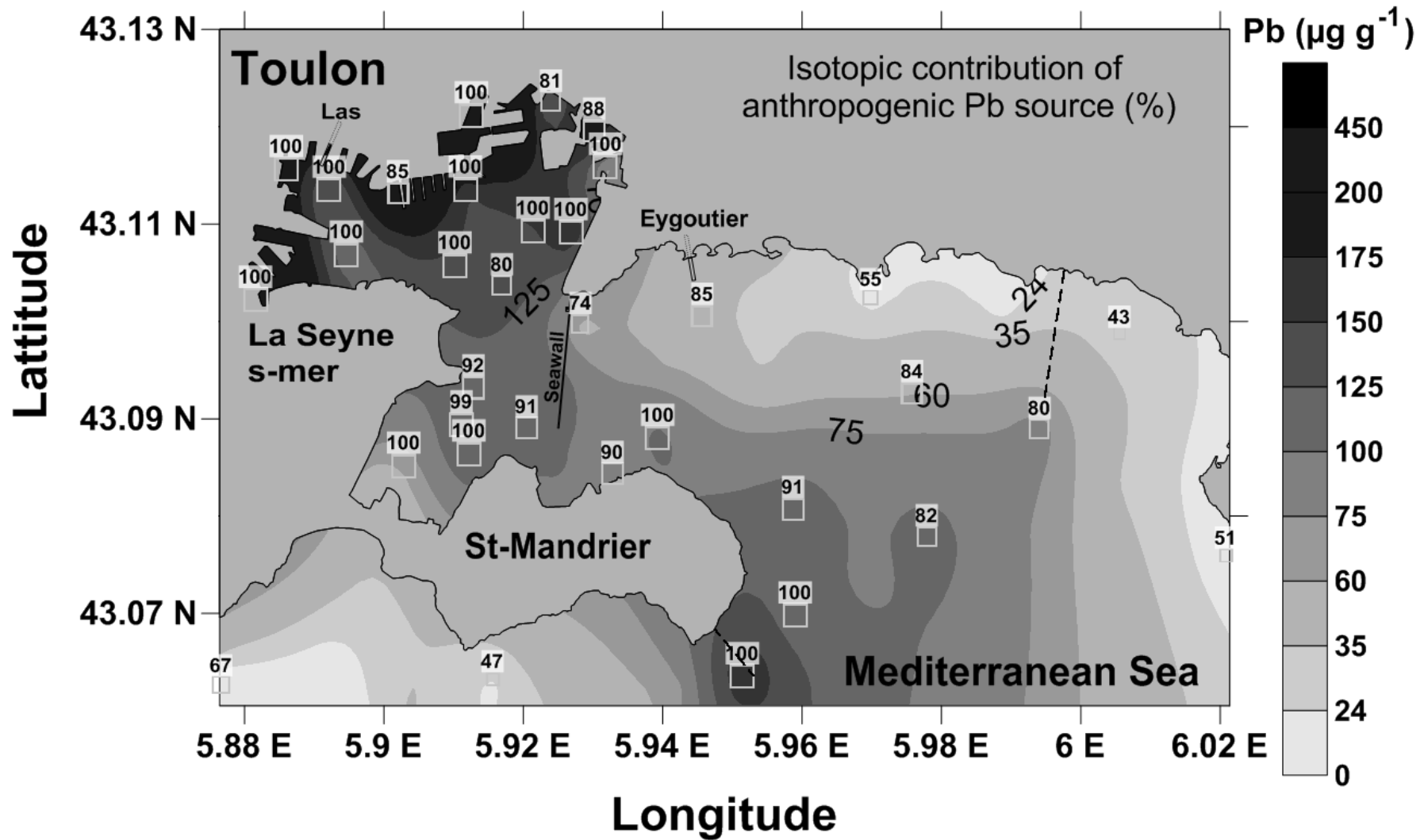


Figure D.4: Assessment of the contribution of anthropogenic Pb source in Pb contamination of Toulon Bay's surface sediments (see text for more details).



DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE ET MECANISMES DE TRANSFERTS DES METAUX/METALLOÏDES DANS UN ECOSYSTEME CONTAMINE : LA RADE DE TOULON

Résumé : Les écosystèmes côtiers méditerranéens sont soumis à de multiples sources de contamination (activités agricoles, industrielles et touristiques) impactant à des degrés divers les compartiments environnementaux (colonne d'eau, sédiments, biota, ...). En particulier, des études précédentes ont démontré que les sédiments de la Rade de Toulon présentent un niveau de multi-contamination très important, qui pourrait avoir des conséquences non-négligeables sur l'écosystème côtier, ce qui nécessite la réalisation de différentes études complémentaires visant à mieux comprendre les processus régissant le transfert potentiel des polluants vers le milieu environnant. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse consistent à étudier les processus contrôlant la dynamique des polluants inorganiques dans la colonne sédimentaire et à l'interface eau/sédiment et à évaluer leur remobilisation potentielle vers la colonne d'eau. Trois modes principaux de dispersion peuvent conduire à une remobilisation des contaminants: (1) la diagenèse précoce mobilisant des éléments nutritifs et des éléments traces métalliques et métalloïdes, (2) la remobilisation des contaminants lors de remises en suspension sédimentaire, et (3) le flux diffusif à l'interface eau/sédiment en lien avec la mobilité des contaminants dans la colonne sédimentaire. Pour atteindre ces objectifs, ce projet de thèse combine des approches in-situ (carottage d'interface, extraction de l'eau interstitielle, traitement/analyse des eaux interstitielles et des fractions solides, ...), des expériences en laboratoire (suivi cinétique de la remobilisation des contaminants lors des mélanges eau/sédiment, extractions séquentielles...), des outils de modélisation (calcul de la spéciation chimique, simulation de la partition dissous/particulaire, simulation des profils sédimentaires, réactivité de la matière organique, ...) ainsi que le traçage des sources de contamination et de leur transfert entre différents compartiments environnements à l'aide des isotopes stables du Pb. Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec le LASEM et avec la contribution de différents partenaires (EPOC/Université de Bordeaux, Ruder Bošković Institut/Croatie, CAM/Université de Lausanne/Suisse, IFREMER, IRSN, ...).

Mots-clés : rade de Toulon, dynamique sédimentaire, processus de transfert, diagenèse précoce, éléments traces métalliques et métalloïdes, matière organique.

SEDIMENTARY DYNAMICS AND TRANSFER MECHANISMS OF METALS/METALLOIDS WITHIN A CONTAMINATED ECOSYSTEM: TOULON BAY

Abstract : Mediterranean coastal ecosystems are exposed to several contamination sources (agricultural, industrial and touristic activities) impacting the environmental compartments (water column, sediment, biota ...) at various scales. Some previous studies showed, in particular, that the sediments of Toulon Bay present important contents of several contaminants, which may have non-negligible impacts on the coastal ecosystem, and which require further studies to better understand the processes governing the potential pollutants transfer to the surrounding environment. In this context, the objectives of this PhD are to study the processes controlling the inorganic pollutants dynamic in the sediment column and at the sediment/water interface and to assess their potential remobilization to the water column. Three main modes of dispersion can lead to contaminants remobilization : (1) the early diagenesis mobilizing nutrients, trace metals and metalloids, (2) the contaminants remobilization during sediment resuspension events, and (3) the diffusive flux from the sediment/water interface due to the sedimentary mobility of contaminants. To achieve its goals, this PhD project combines in-situ approaches (interface coring, extraction, treatment and analysis of porewater and solid fractions, ...), laboratory experiments (kinetic monitoring of contaminants remobilization during sediment resuspension, sequential extractions, ...), modeling tools (chemical speciation calculation, dissolved/particulate partition simulation, depth profiles simulation, organic matter reactivity, ...) and contamination sources tracking and transfer between various environmental compartments using Pb stable isotopes. These studies were performed in close cooperation with the LASEM and with the contribution of different partners (EPOC/University of Bordeaux, Ruder Bošković Institute/Croatia, CAM/University of Lausanne/Suisse, IFREMER, IRSN, ...).

Keywords : Toulon Bay, sedimentary dynamics, transfer process, early diagenesis, metallic and metalloid trace elements, organic matter.