



HAL
open science

Devenir et biodisponibilité du Cu, Zn et TBT dans un environnement portuaire fortement contaminé : la marina de Port Camargue

Nicolas Briant

► **To cite this version:**

Nicolas Briant. Devenir et biodisponibilité du Cu, Zn et TBT dans un environnement portuaire fortement contaminé : la marina de Port Camargue. *Ecologie, Environnement*. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20120 . tel-01581395

HAL Id: tel-01581395

<https://theses.hal.science/tel-01581395>

Submitted on 4 Sep 2017

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **Université Montpellier II**

Préparée au sein de l'école doctorale **SIBAGHE – Systèmes
Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosciences
et Environnement**

Et de l'unité de recherche **HydroSciences Montpellier**

Spécialité : **Eaux Continentales et Sociétés**

Présentée par **Nicolas BRIANT**

**DEVENIR ET BIODISPONIBILITE DU Cu, Zn ET TBT
DANS UN ENVIRONNEMENT PORTUAIRE
FORTEMENT CONTAMINE: LA MARINA DE PORT-
CAMARGUE**

Soutenue le 05 décembre 2014 devant le jury composé de

Françoise ELBAZ-POULICHET	Directrice de Recherche, CNRS	Directrice
Olivier RADA KOVITCH	Maître de Conférences, Aix-Marseille Université	Rapporteur
Cédric GARNIER	Maître de Conférences, Université de Toulon	Rapporteur
Elena GOMEZ	Professeur, Université Montpellier I	Président
Chrystelle BANCON-MONTIGNY	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Invitée
Michel CAVAILLES	Directeur de Port-Camargue	Invité

Cette thèse est une contribution du projet Ecodredge-Med, conjointement financé par l'Union Européenne (Fonds FEDER), la Région Languedoc-Roussillon et l'Etat Français (Fonds Unique Interministeriel). Le projet Ecodredge-Med fait parti du Pôle de Compétitivité Eau. Nos remerciements vont également à Michel Cavailles, Directeur de Port Camargue et toutes les personnes de la régie de Port Camargue pour leur aide.



Remerciements

Je souhaite sincèrement remercier l'aide et le soutien apportés par de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Françoise, ainsi que mes deux co-encadrants, Chrystelle et Remi. Merci Françoise pour votre disponibilité et votre patience, vous avez toujours répondu présente lors de mes (nombreuses) sollicitations. Merci également de m'avoir orienté dans mes recherches. Merci Chrystelle pour ta bonne humeur, tes conseils avisés et la confiance que tu as su me montrer. Cela m'a énormément aidé à de nombreuses reprises. Rémi, merci beaucoup pour tout. Tu sais être à l'écoute sans jamais imposer tes idées et tes conseils sont précieux. Tu n'imagines pas à quel point, les instants extra professionnels (footings, trail, repas...) m'ont fait énormément plaisir. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté tous les trois.

Je remercie les membres du jury, Elena Gomez, Cédric Garnier et Olivier Radakovitch d'avoir accepté de juger mon travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté.

Un énorme merci à Sophie, qui m'a toujours suivi sur le terrain sans (trop) rechigner et aidée au laboratoire. T'as vraiment un caractère d'Audoise mais quand on te connaît bien, on s'attache fort!! Nos discussions et rigolades vont me manquer. Merci à toute l'équipe chimie et ceux des moments cafés : Jean Luc, Corine, Sandra, Angélique, Marina... pour leur bonne humeur et l'importance que peut prendre ce moment informel. Merci à Eric Servat et à toutes les personnes d'HydroSciences Montpellier que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans. Merci également à Audrey et Gaëtan pour leurs connaissances biologiques et leur sympathie.

Je souhaiterais remercier Philippe Boulvais, qui le premier m'a parlé de la thèse et Mélanie Davranche qui m'a conforté dans mes projets vis-à-vis de cette aventure. Vous êtes deux personnes exceptionnelles.

Un grand merci à tous les gens qui ont été à mes côtés au laboratoire durant ces trois années, ou durant une partie. Merci d'abord à Léo, ma sœur de thèse !! Partager mon quotidien avec toi ne fut pas toujours une sinécure mais savoir que notre duo va s'arrêter à la fin de cette aventure me rend triste. Merci du fond du cœur pour tous les bons moments passés au travail ou en dehors (souvent autour d'une bière ou d'un ti'punch). Fini nos débats sans fins et de toute mauvaise foi. Je pense avoir du mal à retrouver chez quelqu'un ce côté féministo-gaoucho-anarcho dictateur !!! Antoine et toi allez vraiment me manquer...

Merci à Jo et Louise et Marie et Fred pour les moments formidables passés ensemble. Merci aux thésards et stagiaires avec qui j'ai passé d'excellents moments : Vivien, Arnold el tico, Clément (aka David Charvet), Julie, Benoit, Félix, Virgile, Adrien (fini les discussions de hand), Jocelyn, Alban, Justine... J'en oublie évidemment. Merci beaucoup à mes amis, les Parisiens, les Nantais, les Montpelliérains, les Toulonnais (Huy et Cédric) avec qui j'ai passé de très bons moments, scientifiques ou non ! Merci à tous les amis.

Je souhaiterais remercier mes parents, mon frère, ma sœur et toute ma famille pour l'amour qu'ils savent me donner et la confiance que je peux lire dans leurs yeux. Enfin, un très très grands merci à ma femme, Emilie, et à mon fils, Noa, qui a eu la bonne idée de venir au monde lorsque je me trouvais à Toulon. Chrystelle s'en souviendra longtemps. Merci Emilie pour ta patience et ton amour.

Sommaire

Introduction générale	- 15 -
1. Contexte de l'étude et objectifs.....	- 15 -
2. Organisation du manuscrit	- 16 -
Chapitre I – Etude bibliographique	- 23 -
1. Contamination de la zone littorale	- 23 -
1.1 Historique.....	- 23 -
1.2 Les peintures antifouling à base de Cu et d'étain	- 24 -
1.3 Les effets sur les organismes du Cu et du TBT	- 26 -
2. Identification des sources d'éléments traces	- 29 -
2.1 Les isotopes stables pour le traçage des sources : cas du Pb, Zn et Cd	- 29 -
2.2 L'isotopie du Cu	- 30 -
2.3 L'utilisation des isotopes stables du Cu comme traceur de son origine dans l'environnement.....	- 34 -
3. La spéciation des métaux en solution-biodisponibilité/toxicité.....	- 35 -
3.1 Définition	- 35 -
3.2 Modélisation de la spéciation.....	- 35 -
3.3 Modélisation de la biodisponibilité/toxicité.....	- 36 -
3.4 Les approches opérationnelles de l'étude de la spéciation	- 37 -
3.5 La technique DGT.....	- 39 -
4. Cycle des ETM dans les sédiments.....	- 41 -
4.1 La mobilité diagénétique.....	- 41 -
4.2 Intégration des métaux et mobilité des éléments : resuspensions et dragages.....	- 43 -
4.3 Comportement des éléments sensibles au redox.....	- 44 -
Références	- 47 -
Chapitre II – Contamination des sédiments en métaux et organoétains avant dragage. Etat des lieux et historique de la contamination.	- 61 -
Résumé de l'article.....	- 62 -
1. Introduction.....	- 64 -
2. Materials and methods	- 66 -
2.1 Site description.....	- 66 -
2.2 Sampling and sample preparation	- 67 -
2.3 Sediment analysis.....	- 68 -

3.	Results.....	- 69 -
3.1	Main physicochemical characteristics of sediments	- 69 -
3.2	Trace elements (Cu, Zn, As, Hg, Pb) in the sediments.....	- 71 -
3.3	Organotin in sediments	- 72 -
4.	Discussion.....	- 73 -
4.1	Sources of trace element contamination	- 73 -
4.2	History of trace element contamination	- 76 -
4.3	Ongoing TBT contamination	- 77 -
5.	Conclusion	- 78 -
	References	- 81 -
Chapitre III : Etude de la distribution des ETM et des organoétains dans l'eau interstitielle du sédiment.		- 89 -
Partie A : Cycle des éléments traces métalliques dans l'eau interstitielle des sédiments d'un grand port de plaisance (Port-Camargue), utilisation d'une approche multi-traceurs. ...		- 91 -
	Résumé de l'article.....	- 91 -
1.	Introduction.....	- 93 -
2.	Materials and methods	- 94 -
2.1	Study site.....	- 94 -
2.2	Sample collection and treatment.....	- 95 -
2.3	Analysis.....	- 96 -
3.	Results.....	- 97 -
3.1	Sediment physico-chemistry	- 97 -
3.2	Bottom marina water and porewater.....	- 97 -
4.	Discussion	- 104 -
4.1	Redox zonation	- 104 -
4.2	Deep pore water advection.....	- 106 -
4.3	Cu and As cycling.....	- 107 -
5.	Conclusion	- 108 -
	References	- 109 -
Partie B : Répartition des composés de butylétain dans l'eau interstitielle de sédiments contaminés - Expériences in situ et en laboratoire dans des conditions oxiques et anoxiques.		- 113 -
	Résumé de l'article.....	- 113 -

1.	Introduction.....	- 115 -
2.	Materials and methods	- 116 -
2.1	Study Area	- 116 -
2.2	Porewater and sediment sampling	- 117 -
2.3	Laboratory experiments	- 118 -
2.4	Analytical methods	- 119 -
3.	Results.....	- 120 -
3.1	DOC and Sulfides	- 120 -
3.2	Porewater butyltins concentrations	- 121 -
3.3	Laboratory Experiment	- 122 -
4.	Discussion.....	- 123 -
5.	Conclusion	- 125 -
	References	- 127 -
Chapitre IV : Impact du dragage sur les concentrations métalliques dans la colonne d'eau- Réponses d'organismes à la pollution. - 135 -		
Partie A : Impacts du dragage des sédiments sur les concentrations en métaux et organoétains dans la colonne d'eau de Port-Camargue. - 137 -		
1.	Introduction.....	- 137 -
2.	Matériels et Méthodes.....	- 139 -
2.1	Site d'étude	- 139 -
2.2	Prélèvements et prétraitement des échantillons	- 140 -
2.3	Analyses des métaux.....	- 142 -
3.	Résultats.....	- 143 -
3.3	Les concentrations labiles	- 150 -
4.	Discussion.....	- 151 -
4.1	Variabilité des concentrations dissoutes en métaux et organoétains	- 151 -
4.2	Risques potentiels pour les organismes	- 152 -
5.	Conclusion	- 154 -
	Références	- 157 -
Partie B - Réponses biologiques de deux bivalves (<i>Ruditapes decussatus</i> et <i>Loripes lacteus</i>) exposés à une contamination polymétallique		
Résumé de l'article..... - 161 -		
1.	Introduction.....	- 164 -

2.	Materials and methods	- 166 -
2.1	Study area.....	- 166 -
2.2	Field deployment and sampling	- 166 -
2.3	Analysis.....	- 168 -
2.4	Statistical analysis of filtration rates, bioaccumulation data, relative cell sizes and genomic contents.....	- 171 -
3.	Results.....	- 171 -
3.1	Main physicochemical parameters.....	- 171 -
3.2	Dissolved metal concentrations in the water column.....	- 172 -
3.3	Effects of port exposure on specific clearance rate (SCR)	- 173 -
3.4	Effect of pollution on the symbiotic populations of Loripes	- 174 -
3.5	Metal accumulation in whole tissue of Ruditapes and Loripes	- 175 -
4.	Discussion	- 177 -
5.	Conclusion	- 181 -
	References	- 183 -
Chapitre V - Les isotopes stables du Cu: traceurs des sources de pollution ou des processus géochimiques?		- 191 -
1.	Introduction.....	- 193 -
2.	Matériels et méthodes	- 194 -
2.1	Echantillonnage.....	- 194 -
2.2	Préparation des échantillons	- 195 -
2.3	Purification chimique de Cu et Zn	- 195 -
2.4	Détermination des concentrations en Cu	- 196 -
2.5	Détermination de la composition isotopique du Cu (MC-ICP-MS)	- 196 -
3.	Résultats.....	- 199 -
4.	Discussion	- 201 -
5.	Conclusion	- 205 -
	Références	- 207 -
Conclusion Générale		- 211 -
Annexes		- 219 -
	Annexe I – Annexe du Chapitre II	- 221 -
	Annexe II – Annexe du Chapitre III.....	- 233 -
	Annexe III – Annexe du Chapitre IV	251
	Annexe IV – Annexe du Chapitre V	- 257 -

Introduction générale

1. Contexte de l'étude et objectifs

Le domaine côtier Méditerranéen représente un espace économique et écologique important subissant de fortes pressions. En effet, la concentration de populations humaines avec une densité cinq fois supérieure à la moyenne nationale, (Observatoire du Littoral, INSEE) ainsi que l'utilisation diverse des ressources naturelles et paysagères (tourisme, ports...) augmentent les risques de pollution ou de destruction des écosystèmes. Parmi les constructions anthropiques modifiant le faciès des côtes, les ports représentent à la fois des zones de fortes pollutions liées à la densité d'activité mais aussi des zones de refuge pour de nombreuses espèces.

Les éléments traces métalliques (ETM) ainsi que les organoétains (OSn) sont des polluants portuaires importants dont les principales sources anthropiques sont le trafic maritime avec l'usage de peintures antisalissure (antifouling), mais aussi des rejets urbains, agricoles ou industriels. Ces contaminants se retrouvent aussi bien dans le sédiment portuaire où ils sont « stockés » que dans la colonne d'eau. Les OSn utilisés massivement dans les peintures antifouling entre les années 1970 et les années 2000 sous forme de tributylétain (TBT) ont été interdits en raison de leur forte toxicité (Alzieu et al. 1986, 1989). Les oxydes de cuivre (Cu) et de zinc (Zn), biocides moins toxiques pour les macroorganismes, ont remplacé le TBT dans les peintures antifouling. Toutefois, l'évolution croissante de leurs concentrations dans les zones portuaires est alarmante au point que certains pays ont pris des mesures restrictives (Suède, Canada, www.copperantifouling.com). De plus, les concentrations en TBT, bien que diminuant en France depuis 1982, sont encore fortes dans certains environnements en raison de leur faibles dégradations dans les sédiments. Harino (2009) décrit même les TBT comme étant parmi les pires polluants environnementaux de l'histoire en raison de leur stabilité imprévue dans l'environnement.

La Régie autonome de Port-Camargue a entrepris une démarche de réduction de toutes les pollutions issues de l'activité portuaire depuis 2000. Dans le cadre de cette action, deux suivis de qualités des sédiments du port (2000 « Réseau National de surveillance des Ports Maritimes -REPOM » et 2006) ont mis en évidence une forte pollution en Cu et polluants

organiques dans les chenaux d'accès aux zones techniques du port qui devaient être dragués. Cette pollution compliquait les opérations de dragage. Compte tenu des concentrations en Cu, les boues de dragages devaient être mises en décharge représentant un coup prohibitif. De plus, les perturbations des sédiments générées par les opérations de dragage pouvaient présenter des risques, notamment pour la baie d'Aigues-Mortes.

Dans un tel contexte, la Régie Autonome de Port-Camargue a initié le projet ECODREDGE-MED avec pour objectif principal de limiter l'incidence des dragages sur l'environnement avec cinq consignes (i) zéro rejet de boues en mer, (ii) minimisation maximale des dépôts de boues en décharge, (iii) réutilisation des sédiments dragués, (iv) minimisation de l'impact du dragage sur la colonne d'eau et (v) pas de stockage temporaire à terre des boues de dragage.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse. Le but du travail de recherche était de caractériser la dynamique du Cu, du Zn et des organoétains dans le système de Port-Camargue. Il s'agissait notamment d'identifier les processus biogéochimiques qui contrôlent les transferts de Cu, Zn et organoétains entre les sédiments et la colonne d'eau, de contribuer à l'évaluation des effets des métaux sur les organismes aquatiques et de tester un nouvel outil, en l'occurrence la composition isotopique stable du Cu comme traceur de ses sources dans l'environnement. Ce travail s'est donc articulé autour de trois grands compartiments constituant l'environnement aquatique à savoir, le sédiment, la colonne d'eau et le vivant.

Le site de Port-Camargue qui a servi de cadre à cette étude, est représentatif de nombreux autres ports de plaisance du pourtour Méditerranéen où la sédimentation très faible, comparée à celle de l'Atlantique induit des fortes concentrations de polluants dans la phase sédimentaire. Ces polluants sont susceptibles d'être remis en solution lors de modifications de l'environnement, qu'elles soient le fait de processus naturels ou induits par l'homme comme le dragage.

2. Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en 5 chapitres. Les chapitres concernant les résultats sont présentés sous la forme d'articles scientifiques. Les articles en anglais, sont publiés (Ch. II) ou seront prochainement soumis. Les articles, en français, présentant notamment une étude pionnière

sur les signatures isotopiques stables du Cu dans le système étudié, nécessitent des vérifications avant d'être publiées.

La méthodologie, particulière à chaque étude, est présentée brièvement dans les chapitres et de manière plus détaillée dans les annexes.

Le **Chapitre 1** est introductif et synthétise l'état actuel des connaissances sur la contamination de la zone littorale, la spéciation et la biodisponibilité des ETM dans la colonne d'eau ainsi que les processus contrôlant la mobilité des ETM dans le sédiment. Cette étude bibliographique synthétise également les travaux publiés sur la composition isotopique du Cu dans les systèmes naturels de surface.

Le **Chapitre 2** présente l'étude réalisée sur la caractérisation de la pollution de Port-Camargue par les éléments traces (Cu, Zn, As, Hg, Pb et OSn) et celle de son historique. Les concentrations d'ETM et de butylétains ont été mesurées dans les sédiments de surface dans la marina ainsi que dans la Baie d'Aigues-Mortes. L'histoire de la contamination des sédiments du port en lien avec l'usage des peintures antifouling a été étudiée à l'aide de carottes de sédiments. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Marine Pollution Bulletin*.

Le **Chapitre 3** s'intéresse aux processus contrôlant le comportement des éléments traces dans l'eau interstitielle des sédiments. Ce chapitre se compose de deux parties.

La première partie, est consacrée au Cu et au Zn. Les eaux interstitielles ont été prélevées in situ à l'aide de peepers en automne et en hiver. Une approche multi-traceurs impliquant l'analyse de traceurs de diagénèse (Fe, Mn, SO_4^{2-} , S^{2-}), des éléments traces (Mo, U), et d'autres éléments comme Li, Sr et Ba a été initiée afin de mieux contraindre les conditions redox dans les sédiments et/ou les possibles advection d'eau souterraine.

Dans la deuxième partie, l'étude de la distribution des OSn dans les profils saisonniers d'eaux interstitielles est présentée et l'impact des conditions rédox du sédiment sont discutées. Une étude *in vitro* vient compléter et appuyer les observations de terrains sur le comportement des OSn vis-à-vis des variations de condition d'oxygénation. Cette étude a fait l'objet d'une soumission dans le journal *Chemosphere*.

Le **Chapitre 4**, articulé également en deux parties, présente les suivis de la contamination de la colonne d'eau ainsi que de la spéciation des ETM et des OSn et de leurs effets sur les organismes aquatiques.

La première montre les variations des concentrations dissoutes et DGT labiles du Cu, Zn et Mn et des OSn dans la colonne d'eau de Port-Camargue avant et pendant les opérations de dragage. Dans la deuxième partie, l'impact de la contamination polymétallique du port sur deux espèces de bivalves (*Ruditapes decussatus* et *Loripes lacteus*) a été étudiée en collaboration avec une équipe de biologiste. Cette étude a été acceptée pour publication dans le journal *Sciences of the Total Environment*.

Le **Chapitre 5**, est consacré aux isotopes du cuivre. Ce chapitre présente l'étude préliminaire des isotopes du cuivre dans les sédiments portuaires et côtiers. Les signatures isotopiques du cuivre ont été mesurées dans des carottes de sédiments de Port-Camargue ayant enregistré l'historique de la pollution en Cu du port depuis sa construction. Des analyses ont été également réalisées dans des peintures antifouling à base de cuivre de différentes marques, des boues de la cuve de rétention des zones de carénage des bateaux et d'un échantillon peu contaminé d'un fleuve côtier à proximité de Port-Camargue.

Chapitre I :

Etat de l'art, contexte de l'étude

Chapitre I – Etude bibliographique

Ce chapitre introductif présente l'état des connaissances sur la contamination de la zone littorale notamment en cuivre, zinc et organoétains par les activités anthropiques ainsi que les études isotopiques existantes pour le cuivre. De plus, les connaissances sur la spéciation des métaux en solution influençant leur biodisponibilité/toxicité ainsi que leur dynamique et mobilité dans le sédiment sont présentées. Ce chapitre permet de contextualiser l'étude vis-à-vis des connaissances actuelles.

1. Contamination de la zone littorale

1.1 Historique

La zone littorale constitue une interface majeure des surfaces continentales. Réceptacle des bassins versants, elle accumule dans ses sédiments des concentrations importantes en métaux divers en lien avec les activités humaines comme le montrent les archives sédimentaires. La contamination par les éléments traces métalliques en liaison avec l'activité humaine est très ancienne. En région méditerranéenne, par exemple, ces archives sédimentaires indiquent une pollution de l'estuaire du Rio Tinto dès l'âge du Cuivre (4500 ans BP) (Leblanc et al. 2000). Dans le Golfe du Lion, les travaux de Elbaz-Poulichet et al. (2011), Miralles et al. (2006), Marriner & Morhange (2007) mettent en évidence une contamination en Pb des sédiments lagunaires durant la période romaine (2000 BP) (Fig.1). Durant le Moyen Age (autour de 1000 BP), la pollution en Pb se double d'une pollution importante en Hg avec des niveaux de concentrations environ 4 fois supérieurs aux valeurs naturelles. A partir de la fin du 19ème siècle la pollution augmente de manière exponentielle et concerne aussi des éléments comme le Cu ou le Cd (Kawakami et al. 2008).

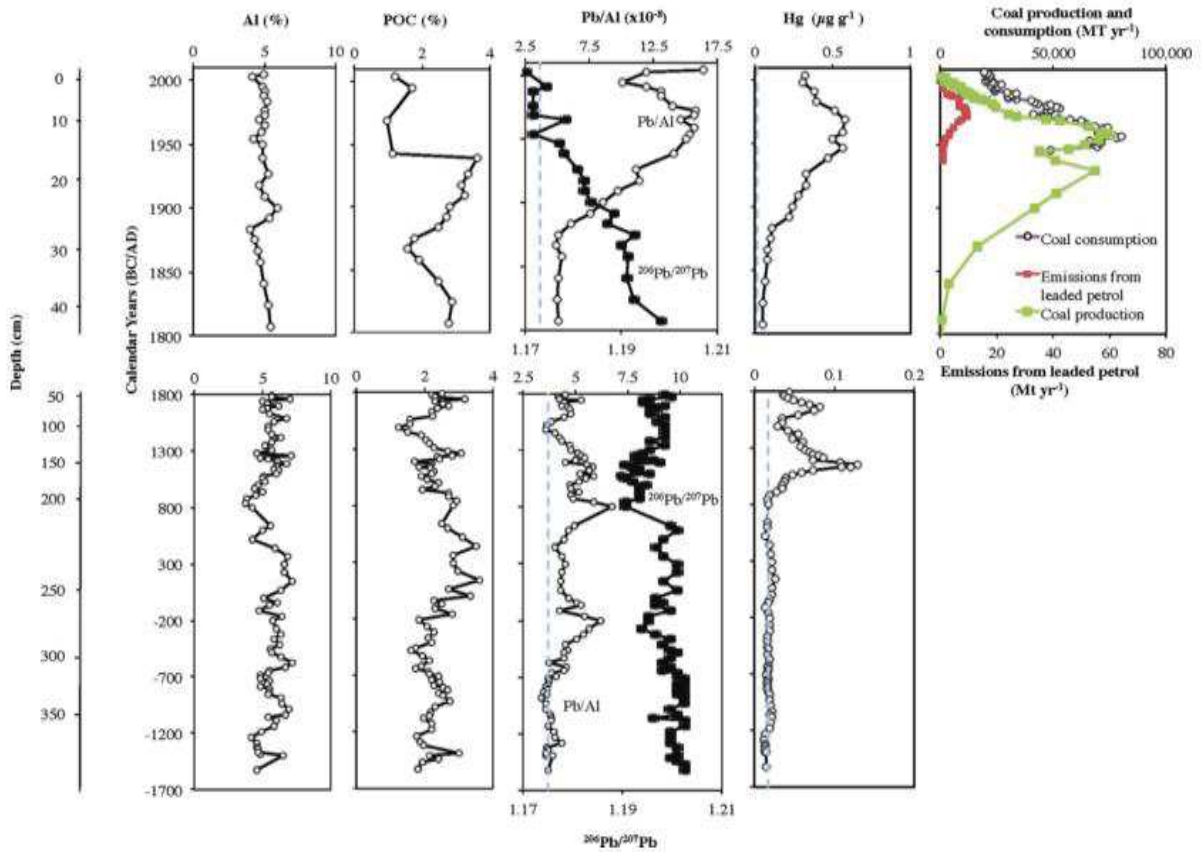


Figure 1 : Concentrations en Al, POC, Pb/Al, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, and Hg dans le profil de sédiment issu de la lagune de Pierre-Blanche. La ligne pointillée représente le fond géochimique local. (Elbaz-Poulichet et al. 2011)

A partir des années 1970, la diminution des rejets s'est traduite par la baisse des concentrations de certains éléments traces dans les sédiments comme le montrent les profils. Néanmoins les métaux étant des contaminants persistants, les concentrations restent encore souvent très supérieures aux concentrations naturelles.

1.2 Les peintures antifouling à base de Cu et d'étain

Tout substrat ou structure en immersion dans l'eau de mer représente un support pour la colonisation d'espèces sessiles mais aussi motiles (Schultz et al. 2011). La fixation des salissures (ou fouling) sur les coques de bateau s'organise dans un ordre défini. Dans un premier temps, les molécules organiques (polysaccharides, protéines ...) sont rapidement accumulées sur la surface (Callow & Fletcher 1994; Abarzua & Jakubowski 1995). Dans la foulée, les bactéries et les diatomées unicellulaires prolifèrent et adhèrent sur ce nouveau substrat pour former un biofilm (Clare & Rittschof 1992). L'irrégularité du biofilm et sa grande richesse en nutriment permet l'adsorption de plus grosses particules et d'organismes

tels que des spores d'algues, des protozoaires ou des cyprides de barnacle. Cette colonisation d'organismes plus complexes est la troisième étape du développement du biofouling. La phase finale correspond à la croissance de macroorganismes et à la fixation d'invertébrés marins ainsi que des algues (Callow & Fletcher 1994).

L'utilisation de protection efficace contre le développement de biosalissures à la surface des coques de bateau a toujours été une préoccupation pour les navigateurs. Les premiers navigateurs recouvraient leurs coques en bois de produits naturels tels que la cire ou le goudron (WHOI 1952; Callow 1990). Selon les mêmes sources, les Phéniciens et les Carthaginois semblent avoir été les premiers à utiliser le cuivre et le plomb afin de protéger leurs bateaux. Entre le 13^{ème} et le 15^{ème} siècle, le goudron fut très largement utilisé pour protéger les coques et mélangé parfois à de l'huile, de la résine ou du suif (WHOI 1952). La première utilisation de revêtement de cuivre authentifiée a été signalée sur le bateau de guerre anglais l'HMS Alarme en 1758. Son succès relatif a encouragé l'utilisation du cuivre sur d'autres bateaux (WHOI 1952). A partir de 1960, une technique de copolymère auto-polissante révolutionnaire à base de tributylétain (TBT) a été utilisée (WHOI 1952). Le TBT devint très vite la molécule la plus utilisée car très efficace et peu coûteuse. Cette utilisation représentait dans les années 1980 près de 70% de la consommation mondiale d'étain (Brignon 2005). Au début des années 1980, plusieurs pays comme la France et le Royaume Uni ont commencé à réguler l'utilisation des TBT dans les peintures antifouling. Suite aux découvertes des dégâts causés par le TBT sur les huîtres notamment (Alzieu et al. 1986; Alzieu et al. 1989; Gibbs & Bryan 1986) d'autres pays ont commencé à réguler les peintures. En 1998, Alzieu a estimé qu'une coque de bateau relarguait entre 1 et 10 μg de TBT/cm²/jour afin d'assurer une protection contre le biosalissures. Ceci correspond à 0.2-2 g/jour pour un petit bateau et jusqu'à 50-500 g/jour pour les bateaux de marchandises. En 1990, l'Organisation Maritime Internationale (OMI) des Nations Unies a adopté une résolution recommandant aux gouvernements d'adopter des mesures restrictives envers l'utilisation des TBT dans les peintures. Aussi, l'usage du TBT en tant que biocide fut interdit en 2008. Il est à noter qu'en 2008 le Sénat américain a donné son autorisation pour la ratification de la convention toutefois, en août 2009, le Congrès n'avait toujours pas permis cette ratification. Ainsi, l'utilisation de peintures antifouling au TBT aux Etats Unis n'est toujours pas considérée comme un délit (NPCA/FSCT 2009). En 2003, l'Union Européenne a interdit l'application extérieure de peintures au TBT pour tous les bateaux battant pavillon de l'Union à l'exception des bateaux militaires. Depuis 2008, les systèmes antisalissures susceptibles de

libérer des organostanniques sont totalement proscrits, et il est obligatoire d'éliminer les revêtements des coques de bateaux contenant du TBT sauf s'ils sont recouverts d'un revêtement « barrière ».

Malgré ces interdictions, le TBT, est responsable aujourd'hui encore d'une contamination persistante des sédiments en raison de leur faible degré de dégradation (Tableau I), suivant les conditions, qui peut s'avérer toxique pour les écosystèmes aquatiques.

Tableau I : Concentrations en OSn dans divers sédiments portuaires. dl=limite de détection.

Localisation	Concentrations max (ngSn/g dw)			References
	TBT	DBT	MBT	
World				
China (Xiamen)	0.45	11.97	65	(Wang et al. 2008)
Brazil (Guanabara)	85	3.1	<dl	(Almeida et al. 2004)
Argentina (Puerto Belgrano)	3288	1645	-	(Delucchi et al. 2007)
India (Chennai)	11871	1512	1479	(Garg et al. 2011)
Fiji (Suva harbor)	38000	-	-	(de Mora et al. 1995)
Belgium (Antwerp Harbor)	141000	103000	46000	(Ceulemans 1998)
Mediterranean Sea				
Egypt (Alexandria Harbor)	2076	379	186	(Barakat et al. 2001)
Spain (Almeria port)	2135	540	785	(Díez et al. 2002)
France (Villefranche Ship chandler)	4402	3025	3682	(Cassi et al. 2008)
Spain (Barcelona)	18700	-	1675	(Díez et al. 2002)
Italy (Venice Lagoon)	39300	12623	-	(Berto et al. 2007)

Aujourd'hui, le cuivre sous sa forme CuO ou CuCNS (thiocyanate de cuivre) est redevenu la base des antifouling mais d'autres biocides sont venus compléter son action. C'est ainsi que le zinc pyrithione (C₁₀H₈N₂O₂S₂Zn), le cuivre pyrithione (C₁₀H₈N₂O₂S₂Cu), le SeaNine 211 (C₁₁H₁₇Cl₂NOS) ou l'Irgarol 1051 (C₁₁H₁₉N₅S) sont largement utilisés dans les formulations des nouveaux antifouling. Ces produits chimiques organiques sont utilisés alors que leurs comportements, leurs toxicités et leurs effets sur l'environnement aquatique sont relativement mal connus (Thomas & Brooks 2010).

1.3 Les effets sur les organismes du Cu et du TBT

Il a été montré que la contamination métallique due aux peintures antifouling réduisait la biodiversité des écosystèmes marins (Johnston & Roberts 2009) et pouvait favoriser le développement d'espèces non indigènes plus tolérantes aux métaux que les espèces indigènes

(McKenzie et al. 2011). C'est un point crucial dans les ports où la contamination est importante et où les espèces non indigènes peuvent être importées, attachées aux coques de bateaux. Une étude de Piola & Johnston (2007) a montré que les espèces non indigènes transportées sur les coques et qui avaient subi une forte pression de sélection liée à la présence de peinture antifouling à base de Cu étaient plus tolérantes aux métaux que les espèces indigènes.

Des effets directs peuvent être observés sur les organismes aquatiques exposés aux contaminants via les eaux, les sédiments et la nourriture (Landrum & Robbins 1990; Forbes et al. 1998; Weston & Mayer 1998).

Le Cu est un élément essentiel pour les organismes mais peut s'avérer toxique lorsque ses concentrations dépassent les simples besoins nutritionnels (Hall & Anderson 1999; Rivera-Duarte & Rosen 2005). Pour de nombreuses espèces aquatiques, par exemple chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères l'accumulation du cuivre est régulée (Chong & Wang 2001). Les entrées de cuivre se font préférentiellement sous forme ionique (Cu^{2+}) par des protéines de transport membranaire (Sunda & Huntsman 1998). Les bivalves accumulent le cuivre principalement dans l'hépatopancréas, les gonades et les branchies (Adami et al. 2002). C'est au niveau des hépatocytes que le cuivre va provoquer le plus de dysfonctionnement voir des lyses chez les macroorganismes benthiques (Linde et al. 2005).

Plusieurs études ont démontré la toxicité du Cu pour de nombreux organismes marins même à de faibles concentrations (Cid et al. 1995; Turner, Barrett, et al. 2009; Turner, Pollock, et al. 2009; Xie et al. 2005; Karlsson et al. 2010). Le Cu relargué à partir de particules de peinture antifouling à une concentration de 4 mg L^{-1} réduit l'activité photosynthétique de l'algue *Ulva Lactuca* (Turner, Barrett, et al. 2009; Turner, Pollock, et al. 2009). Une inhibition de la croissance des diatomées par le Cu a été observée à des concentrations extrêmement faibles (10^{-13} M) (Morel et al. 1978). Dans les sédiments, la diversité faunistique est réduite lorsque les concentrations en Cu dépassent $30 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ (Olsgard 1999; Piola & Johnston 2007).

Le TBT est un composé organométallique. Dans l'eau la molécule est présente sous forme cationique (TBT^+) ou sous forme d'une particule neutre (TBT-OH ou TBT-Cl) (Arnold et al. 1998; Laughlin et al. 1986). La molécule de TBT se dégrade dans l'environnement via des réactions photochimiques (dégradation aux UV...) ou liée à l'activité microbiologiques (déalkylation...) en dibutylétain (DBT), puis monobutylétain (MBT) et enfin en étain inorganique (Hoch 2001). Le temps de demi-vie du TBT dans l'eau de mer est de six jours à

quelques mois (Stewart & de Mora 1990) tandis qu'il varie de un an à plusieurs décennies dans les sédiments (Stewart & de Mora 1990; Dowson et al. 1996) en lien avec les conditions du milieu. Le TBT est une molécule hydrophobe avec un coefficient octanol-eau (K_{ow}) compris entre 5000 et 7000 (Laughlin et al. 1986). Les organismes peuvent donc bioconcentrer le TBT dans leurs tissus comme il a été démontré chez *Daphnia magna* ou *Chironomus riparus* (Fent & Looser 1995; Looser et al. 1998; Looser et al. 2000).

L'extrême toxicité des OSn pour les communautés biotiques a été démontrée pour de nombreuses espèces *in vivo* et *in vitro* (Fent 1996). De nombreuses études écotoxicologiques montrent la contamination de plusieurs organismes quelles que soient leurs places dans le réseau trophique de l'écosystème aquatique (Alzieu 2000; Alzieu & Heral 1984; Bryan et al. 1989; Fent & Meier 1992; Fioramonti 1997; Matthiessen & Gibbs 1998; Silva et al. 2014).

Les OSn deviennent toxiques pour certaines espèces à partir de concentrations comprises entre 1 et 10 ngSn L⁻¹. Les gastropodes marins et les huîtres sont les organismes les plus sensibles aux effets des OSn, tandis que les poissons peuvent supporter des concentrations jusqu'à 100 ng L⁻¹ (Brignon 2005).

Les TBT et autres composés organostanniques agissent sur plusieurs fonctions différentes. Ainsi, ils perturbent l'homéostasie du calcium, inhibent la phosphorylation mitochondriale et la synthèse d'ATP ou inhibent la photophosphorylation des chloroplastes. Ils sont génotoxiques et endommagent l'ADN (Fent 2004). Les OSn sont aussi des perturbateurs endocriniens. Ils inhibent les enzymes CYP et en particulier des aromatasés responsables de la conversion de la testostérone en œstradiol causant la masculinisation des gastropodes femelles et de près de 100 autres espèces. Les femelles développent des organes reproducteurs mâles à partir de concentrations en TBT de l'ordre du ng L⁻¹ (Fent & Stegeman 1993; Oehlmann & Bettin 1996; Bettin et al. 1996; Morcillo & Porte 2000).

La problématique des OSn bien qu'identifiée dès les années 1980 est toujours d'actualité dans la plupart des environnements côtiers. Leur faible dégradation en fait un polluant persistant et le TBT a été caractérisé par Goldberg (1986) comme la molécule la plus toxique ayant été délibérément introduite dans le milieu aquatique.

2. Identification des sources d'éléments traces

La directive cadre sur l'Eau (DCE, 2008/105/CE) concernant les eaux côtières (eaux de transition) impose aux États membres "d'améliorer les connaissances et les données disponibles sur les sources des substances prioritaires et les voies de pollution afin d'identifier des options de contrôles ciblés et efficaces". La directive cadre stratégie pour le milieu marin (DCSMM, 2008/56/CE) impose l'obtention ou le bon état écologique des eaux côtières et marines à l'horizon 2020. Dans le cadre du Grenelle de la Mer, le Groupe de Travail n°11 « sédiments de dragage » a émis un certain nombre de recommandations, notamment sur la réduction des risques de contamination des sédiments marins, en agissant, en amont, sur les principales activités polluantes, à l'échelle des bassins versants. L'application des différentes directives et la prise en compte des recommandations formulées par le Grenelle de la Mer posent le problème de l'identification des sources de pollution. Pour cela, le développement d'outils de traçage des sources comme les isotopes stables est nécessaire.

2.1 Les isotopes stables pour le traçage des sources : cas du Pb, Zn et Cd

Depuis les travaux pionniers de Patterson dans les années 1970 (Patterson et al. 1976) les isotopes stables du Pb ont été intensivement utilisés pour identifier ses sources dans divers environnements marins et continentaux (Elbaz-Poulichet et al. 1984; Elbaz-Poulichet et al. 1986; Elbaz-Poulichet et al. 2011; Rosman et al. 1993)

Le développement des techniques d'analyses comme la spectrométrie de masse à plasma couplé induit et multicollecteur (ICP-MS-MC) a permis de montrer que de nombreux autres métaux comme par exemple le Zn, le Cd et le Cu, présentaient des variations de leur composition isotopique dans l'environnement. Le potentiel de ces systèmes isotopiques "non traditionnels" pour identifier les sources de pollution est en cours d'investigation (Weiss et al. 2008). Concernant les isotopes du Zn et du Cd, des fractionnements significatifs se produisent lors des processus de traitement du minerai et du raffinage (jusqu'à 1.33‰ dans le cas de Zn) (Cloquet & Carignan 2006; Sivry et al. 2008; Mattielli et al. 2009; Shiel et al. 2010). Il a été démontré que les résidus d'extractions sont enrichis en isotopes lourds par rapport au minerai initial tandis que les poussières sortant des cheminées sont enrichies en isotopes légers (Sonke et al. 2008). Les rapports isotopiques du Zn et Cd ont permis de tracer la pollution générée par les processus métallurgiques dans les bivalves sur les littoraux français et nord américain par

exemple (Shiel et al. 2012). Les isotopes stables du Zn ont aussi permis de distinguer les sources de Zn (toits en Zn, eaux usées) dans le bassin de la Seine (Chen et al. 2009).

2.2 *L'isotopie du Cu*

Le Cu possède 2 isotopes stables le ^{65}Cu (abondance = 69.174%) et le ^{63}Cu (abondance = 30.826%) avec un rapport isotopique couramment exprimé en notation δ ($\delta^{65}\text{Cu} = (\text{R}_{\text{sample}} / \text{R}_{\text{NIST976}} - 1) \times 1000$ où $\text{R} = ^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$).

Contrairement au Zn et au Cd, la fonte du minerai de Cu n'occasionne pas de fractionnement isotopique (Gale et al. 1999; Mattielli et al. 2009). Cependant, il existe d'importantes variations de composition dans les gisements et les minéraux de Cu ($\delta^{65}\text{Cu}$ de -17‰ à +10‰ (Walker et al. 1958; Shields & Goldich 1965; Marechal et al. 1999; Zhu et al. 2000; Albarède 2004; Mathur et al. 2009). Des variations de composition isotopique sont même observées au sein d'un même gisement (Zhu et al. 2000; Markl et al. 2006). Ces mêmes auteurs montrent qu'à l'inverse, les minéraux de Cu retrouvés dans des roches ignées ont des compositions isotopiques similaires à travers le monde (Zhu et al. 2000). Les travaux ultérieurs ont confirmé que la gamme de variation des isotopes du Cu dans les basaltes ($0 \pm 0.5\%$, Albarède 2004; Othman et al. 2006; Herzog & Moynier 2009; Li et al. 2010; Moynier et al. 2010), les granites ($0.03 \pm 0.5\%$, Li et al. 2010) et la chalcopirite issue de veines de quartz formées à très hautes températures ($+0.5\%$, Markl et al. 2006) était étroite. Ces observations suggèrent donc que les processus à hautes températures n'induisent pas de fractionnement isotopique important du Cu.

En revanche, les minéraux formés par des processus en milieu aqueux basses températures présentent des différences de composition isotopique importantes (Gale et al. 1999; Marechal et al. 1999; Marechal & Albarède 2002; Zhu et al. 2000; Zhu et al. 2002a; Larson et al. 2003; Graham et al. 2004; Bigalke et al. 2010; Weinstein et al. 2011).

La compilation de données faite par Li et al. (2010) (Fig.2) illustre bien les différences entre les roches mantelliques (Bulk rocks) d'une part et les minéralisations hydrothermales et les dépôts sédimentaires d'autre part.

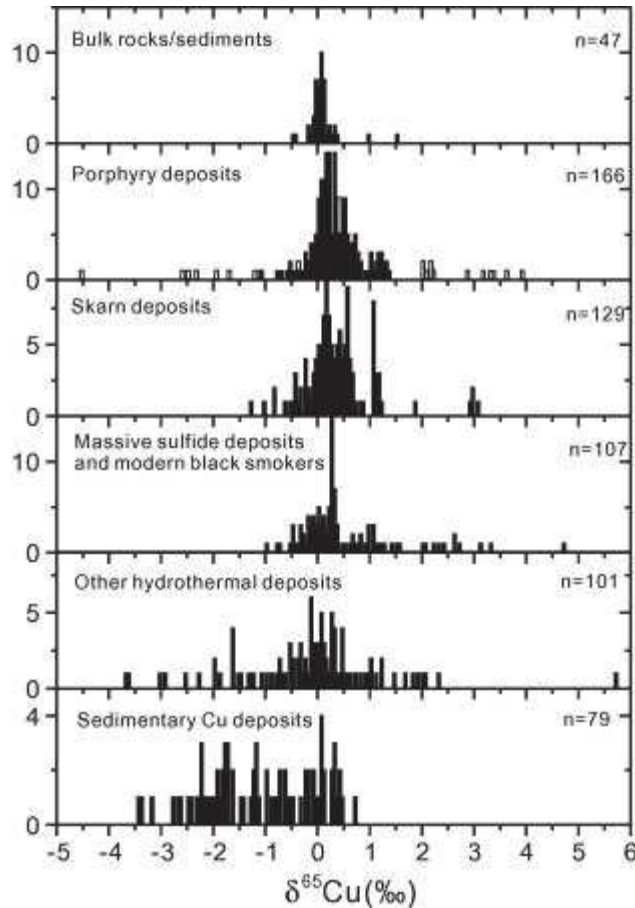


Figure 2 : Compilation des données de composition isotopiques de Cu rapportées dans la littérature dans les roches mantelliques et sédiments et dans des minéralisations hydrothermales (Li et al. 2010).

Cette synthèse confirme que lorsque leur formation résulte de processus biogéochimiques basses températures, les minéraux de Cu ont une composition isotopique variable. En fait, de nombreux processus biogéochimiques peuvent fractionner les isotopes du Cu.

2.2.1 Les processus d'oxydoréduction

Les études sur des matériaux divers ont démontré qu'une oxydation mène systématiquement à un enrichissement en isotope lourd.

Observations de terrain

Rouxel et al. (2004) ont observé que les fractionnements isotopiques dans les systèmes hydrothermaux (jusqu'à 3‰) sont dus à l'oxydation des sulfures de cuivre (I) primaires des fonds marins. Markl et al. (2006) ont également montré des variations importantes du $\delta^{65}\text{Cu}$

de l'ordre de 6‰ (-3.3 à 2.5‰) dans des veines hydrothermales en fonction de l'état d'oxydation du cuivre dans les minéraux. Ils en concluent que le processus d'oxydation, formant des minéraux Cu(II) isotopiquement plus lourd, laisse derrière lui des reliques des principaux minerais Cu (I) ayant plus d'isotope léger. Cela montre la sélection préférentielle de l'isotope lourd du cuivre au cours des processus d'oxydation de faibles températures. De plus, Asael et al. (2007) ont obtenu des $\delta^{65}\text{Cu}$ plus élevés sur des minéraux oxydés de formations précambriennes que sur les minéraux réduits de la même formation.

Les valeurs négatives de $\delta^{65}\text{Cu}$ (-2.92 à -3.77‰) dans les minerais de sulfures de cuivre (I) hydrothermaux indiquent qu'une réduction engendre une signature isotopique plus légère (Jiang et al. 2003; Markl et al. 2006).

Laboratoire

En laboratoire, Zhu et al. (2002) ont démontré que la réduction du Cu(II) avec l'iode entraîne un précipité CuI enrichi en isotope léger par rapport à la solution. Ehrlich et al. (2004) ont obtenu des résultats similaires par réduction de Cu(II) en solution en présence de covellite (CuS).

Des études de laboratoire ont permis de mieux comprendre l'impact des bactéries lors de processus de dissolution oxydative de minéraux réduits.

L'oxydation abiotique de sulfure de Cu conduit à un enrichissement de la solution en isotope lourd de 1.3 à 2.7‰ par rapport au solide de départ. En revanche, la présence de bactéries ferro-oxydantes (*Thiobacillus ferrooxidans*) produit un fluide isotopiquement plus léger en raison de l'adsorption du ^{65}Cu sur les oxydes métalliques formés sur les membranes externes de ces cellules (Mathur et al. 2005).

Kimball et al. (2009) observent un léger fractionnement pour des expériences similaires avec de la chalcopyrite (Cu_2S) ($\Delta^{65}\text{Cu}$ solide-solution = $0.57 \pm 0.14\%$) et aucun fractionnement avec l'énargite (Cu_3AsS_4). Les auteurs expliquent l'absence de fractionnement du cuivre aqueux dans les expériences biotiques en démontrant que les cellules bactériennes sont un puits d'isotope de cuivre lourd ($\delta^{65}\text{Cu} = 5.59 \pm 0.16\%$). Ces résultats impliquent donc que les bactéries vont préférentiellement adsorber l'isotope lourd du cuivre.

2.2.2 Adsorption et complexation de surface

Les phénomènes d'adsorption ou de complexation de surface engendrent des fractionnements isotopiques.

Les isotopes du cuivre sont fractionnés au cours des réactions chimiques abiotiques tels que l'adsorption de surface (Balistreri et al. 2008; Pokrovsky et al. 2008) ou la complexation aqueuse (Zhu et al. 2002; Bigalke, Weyer & Wilcke 2010). Par exemple, il a été montré que l'adsorption sur les surfaces minérales et la complexation avec des acides humiques en solution aboutit à un enrichissement en ^{65}Cu sur la surface des solides (Pokrovsky et al. 2008; Bigalke, Weyer & Wilcke 2010).

L'adsorption du cuivre a été étudiée sur plusieurs oxy(hydr)oxydes (Pokrovsky et al. 2005; Pokrovsky et al. 2008; Balistreri et al. 2008). Ainsi, l'adsorption du cuivre en milieu acide (pH 4-5) entraîne un enrichissement en isotope lourd pour le solide avec un $\Delta^{65}\text{Cu}$ solide-solution de $0.78 \pm 0.2\text{‰}$ pour la goethite et de $1.00 \pm 0.25\text{‰}$ pour la gibbsite (Pokrovsky et al. 2008). Balistreri et al. (2008) ont obtenu des résultats semblables avec la ferrihydrite et un $\Delta^{65}\text{Cu}$ solide-solution de 0.73‰ .

De plus, au cours de l'adsorption sur la matière organique (Bigalke, Weyer & Wilcke 2010) le ^{65}Cu est préférentiellement lié laissant la solution enrichie en isotope ^{63}Cu . En revanche, Vance et al. (2008), ont observé que la fraction particulaire des estuaires est isotopiquement plus légère (-0.24 to -1.02‰) que la phase dissoute ($+0.42$ to $+0.94\text{‰}$). Les auteurs l'expliquent par une adsorption préférentielle du ^{65}Cu sur les ligands organiques de la phase dissoute.

L'étude de Pokrovsky et al. (2008) porte sur l'adsorption de Cu^{2+} sur différentes bactéries : des bactéries anoxygéniques, des bactéries phototrophes (*Rhodobacter sp.*), des cyanobactéries (*sp. Gloeocapsa.*) et des bactéries du sol productrices d'exopolysaccharides (*P. aureofaciens*). A pH légèrement acide (4-6.5) et à différents temps d'exposition (3 min à 48 h), aucune variation systématique du rapport isotopique au cours de l'adsorption de Cu^{2+} n'a été observée ($\Delta^{65}\text{Cu}$ Solide-solution = $0,0 \pm 0,4 \text{‰}$). Des résultats similaires ont été observés pour des bactéries de sol par Bigalke et al. (2010). En revanche, à pH 1.8 à 3.5, sur la surface cellulaire de la bactérie du sol contenant plus ou moins d'exopolysaccharides en fonction de la composition du milieu, l'adsorption du Cu^{2+} a abouti à un enrichissement considérable de la surface de la cellule en isotope léger ($\Delta^{65}\text{Cu}$ solide-solution = $-1,2 \pm 0,5\text{‰}$).

2.2.3 Incorporation dans les tissus biologiques

Pokrovsky et al. (2008) ont étudié l'effet de microorganismes aérobies sur le fractionnement isotopique du cuivre. L'incorporation du cuivre dans les diatomées (marines et lacustres) n'induit pas de fractionnement supérieur à $\pm 0.2\%$.

A l'inverse, il a été observé une incorporation préférentielle de l'isotope ^{63}Cu lors de l'internalisation de Cu par des bactéries et autres microorganismes (Zhu et al. 2002 ; Navarrete et al. 2011). Jouvin et al. (2012) ont également observé que l'isotope léger de Cu est préférentiellement incorporé dans les racines des plantes. Ces interactions et les fractionnements isotopiques associés peuvent être utilisés comme outils biogéochimiques pour déterminer les mécanismes biologiques et / ou géochimiques impliqués dans le cycle du Cu dans les systèmes naturels.

Dans les bactéries, les plantes et les animaux, les concentrations intracellulaires en Cu sont strictement régulées par des dizaines d'enzymes qui peuvent se lier au Cu, dans un but de transport ou d'emmagasinement. Il a été conclu que c'est la réduction du Cu(II) en Cu(I) soit sur les parois de la cellule racinaire (Jouvin et al. 2012) soit dans la cellule (Zhu et al. 2002 ; Navarrete et al. 2011) qui engendre le fractionnement. De plus, des expériences réalisées sur des protéines, enzymes et levures montrent également un enrichissement en isotope léger (Zhu et al. 2002).

Kimball et al. (2009) ont également observé la complexation de Cu avec des granules de polyphosphates dans les bactéries. Ces méthodes d'ingestion permettent à l'organisme de détoxifier son environnement en « neutralisant » l'excès de cuivre.

2.3 L'utilisation des isotopes stables du Cu comme traceur de son origine dans l'environnement

Weiss et al. (2008) ont suggéré que les isotopes du Cu pouvaient, eux-aussi, être utilisés pour tracer les sources. A l'inverse du Zn et du Cd, les processus de fonderie ne provoquent pas de fractionnement isotopique du Cu (Gale et al. 1999; Mattielli et al. 2009). Cependant la composition isotopique du Cu dans les gisements variant dans une très large gamme les isotopes stables du Cu ont permis d'identifier les gisements de Cu qui avaient servi pour l'élaboration de pièces de monnaie durant l'empire Romain (Klein et al. 2004; Klein et al. 2010) ou pour la fabrication des cents américains (Mathur et al. 2009). Dans les sols, Bigalke et al. (2010) ont montré de grandes variations de compositions isotopiques comparées à celles

des environnements sédimentaires. Il n'est donc pas impossible que dans certaines conditions les isotopes stables du Cu puissent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres isotopes stables pour en tracer les sources.

El Azzi et al. (2013) et d'autres auteurs en archéologie (Klein et al. 2004 ; 2010) ont en revanche conclu que les $\delta^{65}\text{Cu}$ obtenus dans différents sols contaminés ne varient pas assez pour permettre l'identification des sources. Markl et al. (2006) concluent également que les isotopes du cuivre ne peuvent être utilisés facilement pour déterminer des sources spécifiques de cuivre aussi bien en géologie, en biologie ou en archéologie.

L'ensemble des études sur l'isotopie du cuivre montrent bien la difficulté d'interpréter une signature isotopique naturelle. En effet, bien que de nombreuses études aient été réalisées en laboratoire sur des minerais de cuivre ou dans le but de décrire des processus majeurs, la succession de processus dans le cycle du Cu dans l'environnement rend les interprétations hasardeuses. De ce fait, des réservoirs comme la biomasse, les activités anthropiques ainsi que de nombreux processus biologiques ou aux interfaces restent à caractériser.

3. La spéciation des métaux en solution-biodisponibilité/toxicité

3.1 Définition

Dans les eaux naturelles, les métaux en solution existent sous différentes formes chimiques ou espèces (ions libres hydratés, complexes avec des ligands organiques, inorganiques). L'ensemble de ces formes spécifiques constitue la spéciation de cet élément (Templeton et al. 2000). Ce n'est pas la concentration totale d'un métal mais celle de ses formes spécifiques, qui contrôle la réactivité et la biodisponibilité/toxicité d'un métal dans les eaux.

Concernant la biodisponibilité/toxicité, c'est généralement la concentration du métal libre sous sa forme ionique qui détermine la toxicité/biodisponibilité, du moins pour les espèces phytoplanctoniques (Morel et al. 1978; Sunda 1989).

3.2 Modélisation de la spéciation

Il existe de nombreux codes permettant de calculer la spéciation à l'équilibre d'un élément dans les milieux aquatiques (Benedetti et al. 1995; Tipping 1994). Les modèles les plus communément utilisés sont Visual MINTEQA2 (Allison et al. 1991) et PHREEQ-C

(Parkhurst 1995). La modélisation de la complexation avec la matière organique naturelle est quant à elle abordée de deux manières. Le modèle WHAM (Tipping 1994) repose sur une approche mécanistique discrète avec un nombre de sites clairement défini; le modèle NICA-Donnan (Benedetti et al. 1995; Benedetti et al. 1996; Kinniburgh et al. 1996) fait appel à une approche mécanistique continue où les sites réactifs se distribuent de façon continue.

Malheureusement, les concentrations des ligands organiques dans les eaux naturelles sont très mal connues. De plus, les constantes de complexation qui définissent les interactions entre ces ligands et les métaux sont aussi mal connues. Enfin ces modèles de calcul de spéciation supposent que les solutions sont à l'équilibre ce qui est rarement le cas dans les eaux naturelles. La détermination de la fraction ionique libre d'un métal dans un milieu aquatique reste un grand défi pour la chimie environnementale comme l'ont souligné Tusseau-Vuillemin et al. (2003).

3.3 Modélisation de la biodisponibilité/toxicité

Le modèle de l'ion libre (FIAM) (Morel 1983) fut le premier modèle théorique permettant d'expliquer la biodisponibilité du métal libre pour les organismes simples. Par la suite est apparu le Biotic Ligand Model (BLM) (Di Toro et al. 2001). Dans ces modèles, la cellule biologique comporte des sites de surface susceptibles de complexer les métaux. Le flux de métaux incorporés dans la cellule est proportionnel à la concentration de métal fixé sur ces sites. Les différences entre ces deux modèles sont dans la prise en compte explicite (FIAM) ou implicite (BLM) des constantes de stabilité des ions entrant en compétition avec les métaux pour la complexation à la surface des cellules. Ces modèles prédisent que la complexation d'un métal réduit sa biodisponibilité. Le BLM a été récemment étendu avec succès aux micro-crustacés (Santore et al. 2001; De Schampelaere et al. 2002) et au phytoplancton (Campbell et al. 2002; De Schampelaere et al. 2005). Cependant, des exceptions aux prédictions du BLM ont été mises en évidence expérimentalement (Campbell et al. 2002). Ces modèles ne sont valides que si l'internalisation des métaux par la cellule est un processus lent au regard de la complexation à la surface des cellules et donc qu'un équilibre s'établit entre les complexes de surface et la solution, ce qui n'est pas toujours le cas. Par ailleurs, ces modèles supposent que l'internalisation des métaux se fait par un transport cationique, lequel peut être modifié par un effet de compétition (Vasquez et al., 2000) ou à une modification de la perméabilité de la membrane liée à la présence de divers composés (Penntinen et al., 1998).

3.4 Les approches opérationnelles de l'étude de la spéciation

Compte tenu des difficultés à calculer la spéciation des métaux en solution et à prédire leur biodisponibilité/toxicité à l'aide des modèles, des approches opérationnelles ont donc été développées afin de déterminer la spéciation des éléments traces métalliques dans les eaux naturelles et en particulier les concentrations des espèces biodisponibles ou toxiques. Dans leur revue des techniques opérationnelles de spéciation, van Leeuwen et al. (2005) distinguent les techniques dynamiques et les techniques à l'équilibre (Tableau II).

Tableau II : Caractéristiques des techniques dynamiques de spéciation des métaux, et comparaison avec les capteurs basés sur l'équilibre. (van Leeuwen et al. 2005). na = non applicable.

Méthode	Bases physico-chimiques	Longueur de diffusion caractéristique	Espèces mesurées
Techniques dynamiques			
Voltamétrie	Diffusion en milieu témoin	Macroelectrode, microelectrode	Métaux libres + complexes dynamiques
GIME (Gel-Integrated Microelectrode)	Diffusion radiale dans le gel	Microelectrode radiale, r_0	Métaux libres + complexes à pénétration dynamique
DGT (Diffusive Gradients in Thin Film)	Diffusion plane dans le gel	Epaisseur du gel, δ_g	Métaux libres + complexes à pénétration dynamique
PLM (Permeation Liquid Membrane)	Diffusion plane dans l'échantillon et la membrane	Epaisseur couche de diffusion, δ_s (membrane diffusion control) Epaisseur de membrane, δ_m (membrane diffusion control)	Métaux libres + complexes dynamiques Métaux libres
Techniques à l'équilibre			
ISE (Ion Selective Electrodes)	Equilibre ou Membrane à l'état d'équilibre	na	Métaux libres
DET (Diffusive Equilibration in Thin film)	Gel à l'équilibre/échantillon	na	Toutes les espèces pénétrantes
PLM	Equilibre / Solution acceptrice	na	Métaux libres
DMT (Donnan Membrane Technique)	Equilibre / Solution acceptrice	na	Métaux libres + une partie de complexes cationiques pénétrant
CLE- AdSV (Competing Ligand Exchange-Adsorptive Stripping Voltammetry)	Equilibre / MLad dans l'échantillon	na	Métaux libres + complexes plus faible que Mlad

La voltamétrie, la GIME et les DGT sont des techniques dynamiques, les autres comme la PLM ou la DMT impliquent un équilibre. Cependant, ces deux techniques peuvent fonctionner en mode dynamique suivant la manière dont elles sont utilisées.

Les techniques dynamiques reposent sur la diffusion du métal libre (M) ou de complexes métalliques (ML) à travers une interface constituée par exemple d'un gel (DGT, GIME). La labilité d'un complexe métallique (ML) est définie par le rapport entre sa vitesse de dissociation chimique ($ML \rightarrow M+L$) et celle de son transport dans la couche de diffusion du capteur dynamique utilisé (Buffle & Horvai 2000). La labilité d'une espèce dépend non seulement de l'espèce considérée (les métaux libres et complexés n'ont pas la même mobilité) mais aussi de l'épaisseur de cette couche de diffusion ou du temps de diffusion. Le critère de labilité est donc dépendant de la technique utilisée.

Les capteurs dynamiques présentent des similarités avec les cellules microbiologiques. Il y a par exemple des analogies entre la diffusion à travers un gel (DGT, GIME) et à travers la paroi membranaire d'un microorganisme. Cependant, une espèce labile n'est pas nécessairement biodisponible. Elle est potentiellement biodisponible, en fonction du flux de métal à travers la membrane plasmique (van Leeuwen et al. 2005). Comme la labilité est spécifique du capteur, la biodisponibilité est spécifique à l'organisme considéré.

3.5 La technique DGT

La DGT développée dans les années 1990 par Davison et Zhang (Davison et al. 1994) est certainement la technique de spéciation dynamique la plus utilisée.

Un capteur DGT est constitué par une membrane chélatante (Chelex) située à l'arrière d'un hydrogel composé généralement par un gel d'agarose contenant un polymère de polyacrylamide. L'ensemble est séparé de la solution par une membrane filtrante (Fig.3).

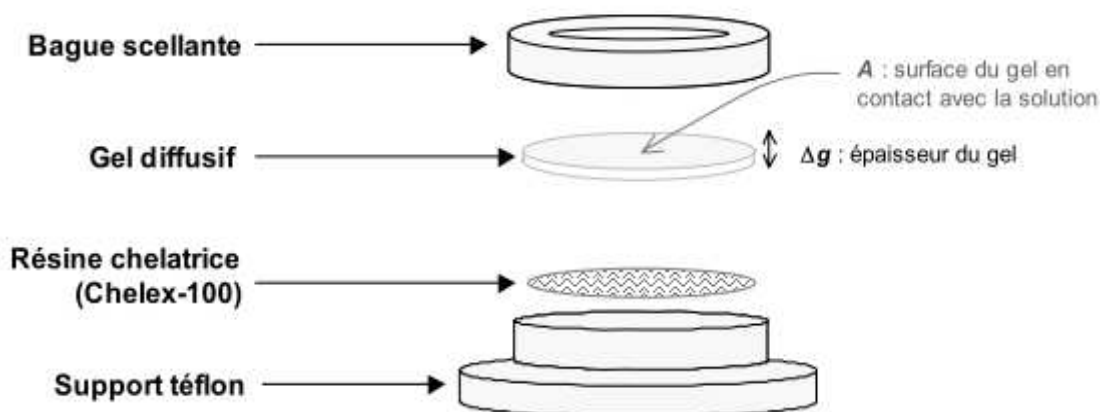


Figure 3 : Schéma d'un capteur DGT (D'après Davison et al. 1993)

Les espèces dissoutes, non colloïdales, diffusent à travers le gel (Zhang & Davison 1999) et un gradient linéaire de concentration s'établit entre la solution et la résine (Fig.4)

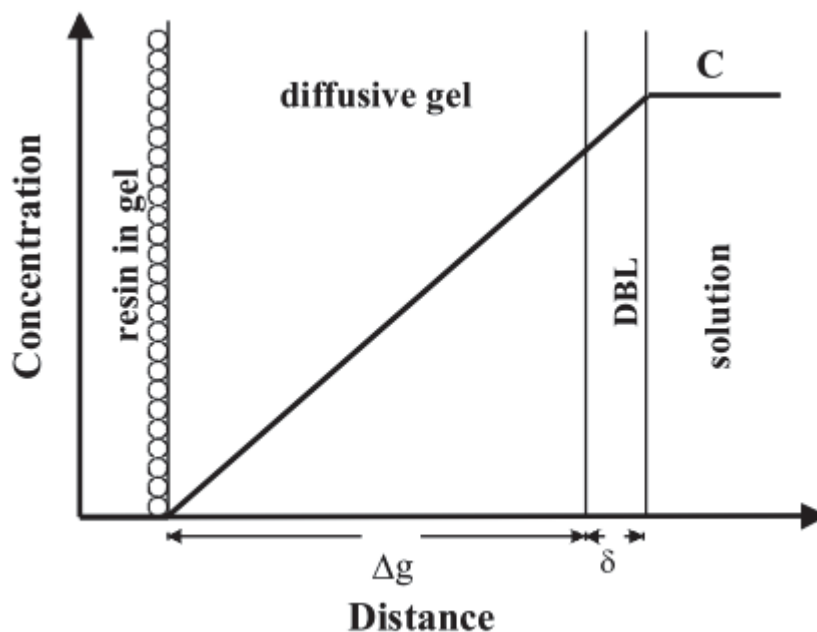


Figure 4 : Coupe schématique à travers un dispositif de DGT en contact avec une solution, montrant le gradient de concentration à l'état stationnaire. (D'après Davison et al. 1993).

Basé sur les lois de diffusion (loi de Fick), la concentration des métaux labiles dans la solution est donnée par l'équation suivante :

$$C_{DGT} = (M\Delta g)/(tAD), \quad (1)$$

- où :
- M est la quantité de métal accumulé sur la résine (ng)
 - Δg représente l'épaisseur du gel diffusif (mm)
 - t représente la durée d'exposition du dispositif dans la solution (s)
 - A est à la surface du gel en contact avec la solution (cm²)
 - D est le coefficient de diffusion du métal dans le gel à la température de la solution

L'avantage de cette technique réside dans sa simplicité. En effet, les DGT s'utilisent directement *in situ*, sans modification de l'échantillon, en intégrant la contamination dans le temps si celle-ci est variable. Les DGT accumulent passivement les espèces métalliques labiles du milieu lors de leur déploiement et permettent ainsi de limiter les contaminations liées aux prélèvements et à la filtration. La mesure DGT intègre donc les concentrations des formes libres du métal mais aussi celle des petits complexes labiles tels que les complexes inorganiques suffisamment petits pour diffuser à travers le gel et suffisamment faibles pour être dissociés au niveau de la résine (Davison et al. 1994; Zhang & Davison 1999; Zhang et al. 1998). Cependant, certains complexes organiques faibles peuvent aussi contribuer à l'apport de métaux dans les DGT (Scally et al. 2003).

Des expérimentations en laboratoire ont montré que la fraction des métaux labiles obtenue par cette technique constituait une bonne approximation de la fraction biodisponible des métaux pour le périphyton (Meylan et al. 2004), le petit crustacé *Daphnia magna* (Tusseau-Vuillemin et al. 2004), les huitres (Jordan et al. 2008), des macroalgues (Schintu et al. 2010) et le bivalve benthique *Tellina deltoidalis* (Simpson et al. 2012).

4. Cycle des ETM dans les sédiments

4.1 La mobilité diagénétique

Les variations des conditions physico-chimiques au sein du sédiment influencent la séquestration et la spéciation des éléments retenus. Le moteur des principales modifications physico-chimiques dans le sédiment est la dégradation de la MO par l'activité microbienne (Stumm & Morgan 1996).

Les réactions d'oxydation et de réductions sont effectuées par des organismes hétérotrophes et chémo-autotrophes. Les bactéries utilisent des oxydants de moins en moins puissants (l'énergie des réactions est décroissante) : respectivement O₂, NO₃⁻, Mn(IV) et Fe(III), SO₄²⁻,

pour l'oxydation de la matière organique (Stumm & Morgan 1996). Cette chaîne de réactions s'appelle la diagenèse précoce. Le résultat de ces réactions redox est une transformation d'une grande partie de la matière organique originelle en composés plus simples. Les modifications des conditions physico-chimiques qui en résulte induisent, outre la destruction d'une partie de la matière organique, la solubilisation d'autres phases porteuses d'éléments traces métalliques comme les oxy(hydr)oxydes de Fe-Mn et la remise en solution des éléments traces associés. Si des conditions anoxiques apparaissent, des sulfures métalliques, très peu solubles, se forment conduisant à l'immobilisation des éléments traces métalliques. La succession de réactions ayant lieu pendant la diagenèse précoce se résume selon le paradigme de Froelich (Fig.5).

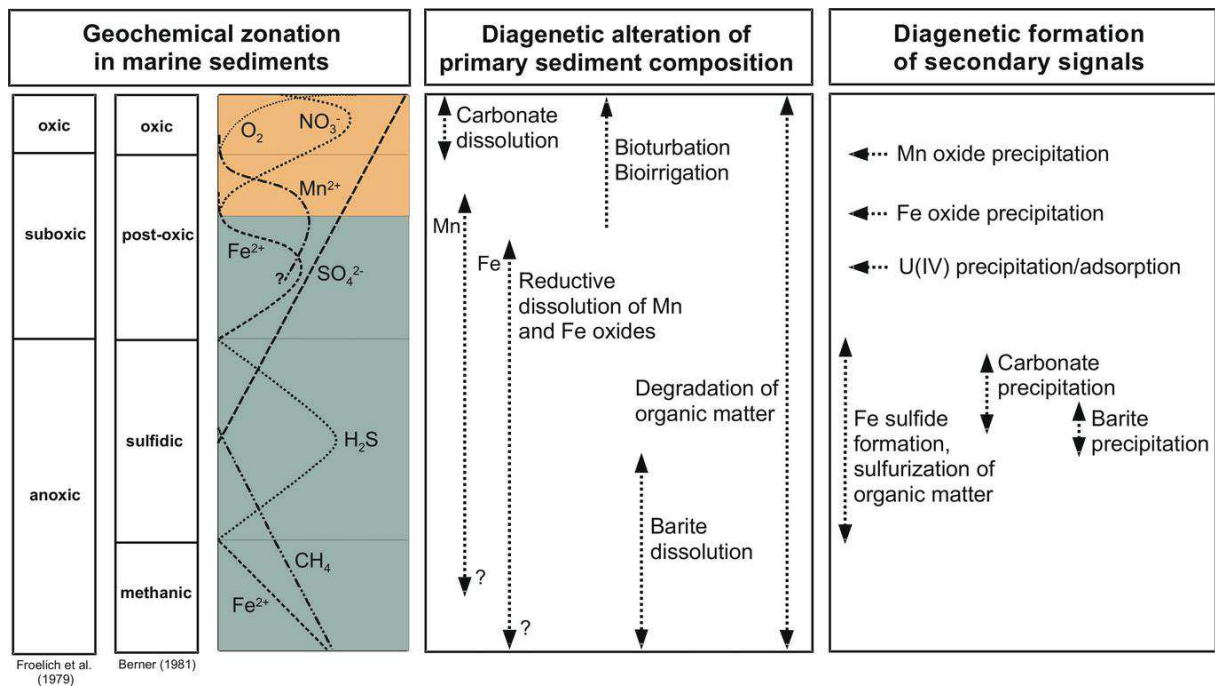


Figure 5 : Réactions diagenétiques impliquées dans la dégradation de la MO dans un sédiment marin (Kasten et al. 2004).

Les processus d'oxydoréduction ayant lieu lors de dégradation de la matière organique par les microorganismes dans un sédiment marin suivent la baisse de niveau du potentiel d'oxydoréduction (pe). La respiration aérobie est la première étape de l'oxydation de la MO. La majorité de la MO sédimentée est dégradée (i.e. jusqu'au CO_2) via ce processus : environ 90% en milieu océanique et 50% en milieu côtier. Par la suite la dénitrification est le premier processus de la zone suboxique du sédiment. Ce processus permet de dégrader la MO non dégradée par la respiration aérobie. Les microorganismes se servent de l'azote comme source d'énergie afin de dégrader la MO. Les oxydants utilisés par la suite sont les oxydes de Fe et

Mn. La réduction du MnO_2 produit du Mn^{2+} , lequel peut diffuser jusqu'à l'interface eau/sédiment où il se réoxyde et précipite. Récemment, Madison et al. (2013) ont montré qu'en fait le cycle du Mn était plus complexe et impliquait des espèces intermédiaires solubles comme Mn(III). La réduction du Fe^{3+} produit du Fe^{2+} qui réagit rapidement avec le soufre présent sous forme d' HS^- lui-même issu de la réduction des sulfates. Cette réaction induit la pyritogenèse. Enfin les processus de sulfatoréduction et rarement de méthanogenèse interviennent en zone anoxique, lorsque tous les oxydants ont été consommés. Plusieurs études ont démontré, l'importance du rôle des ions sulfures dans le piégeage des métaux divalent (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni) soit par adsorption sur les sulfures de Fe soit par formation de sulfures métalliques (Huerta-Diaz and Morse 1992; Morse, 1994; Morse and Luther 1999).

4.2 Intégration des métaux et mobilité des éléments : resuspensions et dragages

Les contaminants accumulés dans les sédiments de nombreuses zones côtières sont susceptibles d'être libérés dans la colonne d'eau lors de remises en suspension naturelles (vagues...) ou liées à des activités humaines y compris le dragage et le chalutage (Saulnier & Mucci 2000; Eggleton & Thomas 2004). Ils constituent alors une menace pour la qualité de l'eau et des écosystèmes aquatiques. La remise en suspension de particules peut conduire à une désorption des surfaces solides (Morin & Morse 1999) ou à la dissolution de phases minérales précipitées (Saulnier & Mucci 2000) et à la remise en solution des éléments traces métalliques associés. Ainsi, l'oxydation des sédiments sulfurés entraînés dans les eaux sus-jacentes lors des resuspensions ou des dragages va favoriser la remise en solution des métaux associés (Morse 1994). La reprécipitation de Fe et Mn sous forme d'oxyde va permettre de séquestrer une partie des métaux remobilisés.

Même en l'absence de perturbation physique le sédiment peut constituer une source d'éléments traces métalliques pour la colonne d'eau. En effet, les processus diagénétiques favorisent la remise en solution de certains éléments et si les conditions sont favorables ces éléments peuvent diffuser à travers l'interface eau-sédiment, ou être évacués par les courants d'advection qui se déplacent dans le sédiment (Boudreau 1987).

L'impact des processus de resuspension qu'ils soient naturels ou induits par l'homme sur la qualité des eaux est complexe. En effet les particules remises en suspension sont également susceptibles d'adsorber les métaux présents en solution (Saulnier & Mucci 2000). Par ailleurs dans le milieu marin, les limites rédox sont assez difficiles à définir car de nombreux facteurs

viennent perturber ces limites. Ainsi, la bioturbation (Vers de vase...), la présence de « niche » locale en lien avec la bactériologie mais aussi les perturbations causées par le passage des bateaux modifient le « tracé » physico-chimique du sédiment (Fenchel & Riedl 1970; Graf 1992). La mesure directe du potentiel d'oxydoréduction dans le sédiment ou le milieu aquatique à l'aide d'une électrode est délicate. Les valeurs obtenues sont rarement significativement interprétable. Même lorsque des conditions appropriées pour la mesure sont obtenus, les résultats sont significatifs uniquement pour les composants dont le comportement est électrochimiquement réversible à la surface de l'électrode (Stumm & Morgan 1996).

4.3 Comportement des éléments sensibles au redox

Un certain nombre d'éléments traces présents dans le sédiment ont des solubilités très contrastées en fonction des conditions redox. Leurs variations de concentrations dans les sédiments et les eaux interstitielles renseignent sur les conditions d'oxydoréduction des sédiments. C'est le cas, du molybdène et de l'uranium qui ont été très largement utilisés comme paléotraceurs des conditions d'oxygénation en milieu océanique et dans une moindre mesure en zone côtière (*e.g.* Morford & Emerson 1999; McManus et al. 2006). A ces éléments s'ajoutent le fer et le manganèse.

4.3.1 L'Uranium

La forme stable de l'uranium (U) dans les eaux oxygénées est U(VI). Les ions carbonates complexent l'uranium dissous dans l'eau de mer pour créer du $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ qui représente l'espèce dominante dans la plupart des eaux naturelles (Koide & Goldberg 1963; Langmuir 1978). Anderson et al. (1989) ont étudié U dans les eaux riches en sulfures d'hydrogène de la mer Noire et ont constaté que l'U(VI) dissous n'est ni réduit ni associé à des particules dans la colonne d'eau. Le processus principal d'élimination de U est la diffusion de $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ à partir de la colonne d'eau vers les sédiments, puis sa réduction et son adsorption ou sa précipitation éventuelle en uraninite, U(IV)O_2 (s). Cette réduction se produit dans la zone de réduction du Fe(III) ou légèrement en dessous (Barnes & Cochran 1991; Klinkhammer & Palmer 1991). McKee et al. (1987) ont également noté une forte corrélation entre le cycle de U et Fe sur le plateau Amazonien. En laboratoire, Barnes & Cochran (1993) ont confirmé ces corrélations et montré que l'U est libéré à partir d'oxydes de Fe-Mn lors de leur réduction. L'uranium dans l'eau interstitielle du sédiment permet de tracer les conditions d'oxydo-réduction dans le sédiment et l'apparition de conditions suboxiques.

4.3.2 Le Molybdène

Dans l'eau de mer oxygénée, le molybdène (Mo) en solution se trouve au degré d'oxydation (VI), sous forme de MoO_4^{2-} . Sa concentration moyenne dans les océans est d'environ 110 nM (Morris 1975; Collier 1985). Des enrichissements en Mo sont observés dans les sédiments riches en MnO_2 , en raison de l'adsorption du Mo sur les oxy(hydr)oxydes de Mn (*e.g* Bertine & Turekian 1973; Crusius et al. 1996). La réduction du Mo(VI) en Mo(IV) dans les sédiments se produit dans des conditions sulfurées (Crusius et al. 1996) par diffusion à travers l'interface eau-sédiments (Emerson & Husted 1991). Helz et al. (1996), avancent l'hypothèse qu'en présence de HS^- , un atome de soufre remplace un atome d'oxygène sur MoO_4^{2-} , créant ainsi un complexe qui rend le composé de Mo plus susceptible d'être lié à des sulfures de fer ou des complexes humiques -SH. Ce mécanisme souligne l'importance de la réduction du Mo comme étant la première étape dans sa précipitation dans des conditions réductrices.

La géochimie du Mo dans les sédiments peut être résumée comme suit. En présence d' O_2 , MoO_4^{2-} est adsorbé sur les oxy(hydr)oxydes de Fe-Mn et s'accumule dans les sédiments de surface (Zheng et al. 2000; Crusius et al. 1996; Morford et al. 2009). Dans des conditions anoxiques, le molybdène réagit avec H_2S pour former des thiomolybdates $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$, (Helz et al. 1996; Erickson & Helz 2000) et est soit piégé par des sulfures de fer lorsque la concentration en sulfures avoisine $0.1\mu\text{M}$ (Zheng et al. 2000; Helz et al. 2011), soit par la MO sulfurée (Tribovillard et al. 2004), soit réduit en composé de Mo(VI)-S lorsque la concentration en H_2S est supérieure à $10\mu\text{M}$ (Helz et al. 1996; Dahl et al. 2013). L'existence de ces «seuils» pour l'immobilisation de Mo a été récemment remise en cause par Helz et al. (2011), qui a montré que la précipitation de Mo peut se produire dans l'eau anoxique (dans la colonne d'eau ou dans les sédiments déposés) sur des sulfures de fer, lorsque assez de Fe était disponible et que la concentration de H_2S était supérieure à 10^{-4}M à $\text{pH} = 8$ et 10^{-3}M à $\text{pH} = 7.5$. L'étude du Mo dans les eaux interstitielles permet toutefois de tracer les concentrations en H_2S grâce aux différents seuils de précipitation de Mo.

4.3.3 Le Fer et le Manganèse

La réduction du fer et du manganèse dans les sédiments marins est connue pour jouer un rôle important dans les cycles biogéochimiques de nombreux éléments, dont le carbone, le soufre, ainsi que les éléments traces. En condition de faible Eh et pH, les formes réduites de Mn et Fe (Mn(II) et Fe(II)) sont thermodynamiquement favorisées par rapport à leurs formes oxydées

(Mn(IV) et Fe(III)). Ces dernières se trouvent généralement dans la nature sous forme d'oxydes et d'hydroxydes (Stumm & Morgan 1996). La limite redox entre le Mn solide et le Mn dissous dans les eaux interstitielles a généralement lieu à la profondeur où la concentration en oxygène avoisine zéro (Shaw et al. 1990; Reimers et al. 1992). L'oxygène est donc supposé être l'oxydant primaire du Mn dans l'eau interstitielle (Aller 1990; Reimers et al. 1992). La limite redox Fe(II)/Fe(III) se produit généralement au-dessous de la limite d'oxydo-réduction du manganèse dans de nombreux sédiments.

Le Fe(II) et le Mn(II) dissous produit par réduction des oxy(hydr)oxydes peuvent précipiter sous forme de sulfures (FeS, FeS₂, MnS...) dans le sédiment anoxique ou de carbonates. De plus, ces réactions de réductions peuvent conduire à un gradient de concentration des eaux interstitielles au dessus de la limite redox. Ainsi, le Fe et Mn dissous diffusent vers l'interface eau/sédiment et se ré-oxydent formant des oxy(hydr)oxydes néoformés (Berner 1980). Le suivi de ces deux métaux permet donc de déterminer la limite de pénétration de l'oxygène dans le sédiment ainsi que l'apparition d'une zone de production de sulfure dans le sédiment plus profond.

L'étude de l'ensemble des paramètres et éléments présentés dans ce chapitre permet une compréhension fine des conditions redox existantes dans le sédiment.

Références

- 2008/16/CE, 2008. Directive 2008/56/CE du Parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin, *Journal officiel de l'UE*, pp.84-97.
- 2008/105/CE, 2008. Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, *Journal officiel de l'UE*, pp.84-97.
- Abarzua, S. & Jakubowski, S., 1995. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. 1. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. *Marine ecology progress series. Oldendorf*, 123(1), pp.301-312.
- Adami, G. et al., 2002. Levels of cadmium and zinc in hepatopancreas of reared *Mytilus galloprovincialis* from the Gulf of Trieste (Italy). *Chemosphere*, 48(7), pp.671-7.
- Albarède, F., 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 55, pp.409-427.
- Aller, R.C., 1990. Bioturbation and Manganese Cycling in Hemipelagic Sediments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 331(1616), pp.51-68.
- Allison, J., Brown, D. & Novo-Gradac, K., 1991. MINTEQA2/PRODEF2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. *US EPA Report No. EPA/600/3-91/021*.
- Almeida, A. et al., 2004. Speciation of organotin compounds in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *Applied Organometallic Chemistry*, 18(12), pp.694-704.
- Alzieu, C., 2000. Environmental impact of TBT: the French experience. *Science of the Total Environment*, 258(1-2), pp.99-102.
- Alzieu, C. et al., 1986. Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin*, 17(11), pp.494-498.
- Alzieu, C., 1998. Tributyltin : case study of a chronic contaminant in the coastal environment. *Ocean & Coastal Management*, 40(1), pp.23-36.
- Alzieu, C. & Heral, M., 1984. Ecotoxicological effects of organotin compounds on oyster culture. In: *Ecotoxicological Testing for the Marine Environment*, G. Persoone & al.(Eds.), Ghent & Inst. Mar. Scient. Res., Belgium, 2, pp.187-196.
- Alzieu, C., Heral, M. & Dreno, J., 1989. Les peintures marines antisalissures et leur impact sur l'ostréiculture. *Equinoxe*, 24, pp.22-31.
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q. & LeHuray, A.P., 1989. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9), pp.2215-2224.
- Arnold, C. et al., 1998. Association of Triorganotin Compounds with Dissolved Humic Acids. *Environmental Science & Technology*, 32(19), pp.2976-2983.
- Asael, D. et al., 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology*, 243(3-4), pp.238-254.
- El Azzi, D. et al., 2013. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and $\delta(65)\text{Cu}$ isotopic composition. *Science of the Total Environment*, 463-464, pp.91-101.
- Balistreri, L.S. et al., 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), pp.311-328.

- Barakat, A.O. et al., 2001. Butyltin compounds in sediments from the commercial harbor of Alexandria City, Egypt. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(12), pp.2744–2748.
- Barnes, C.E. & Cochran, J.K., 1991. Geochemistry of uranium in Black Sea sediments. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38, pp.S1237–S1254.
- Barnes, C.E. & Cochran, J.K., 1993. Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3), pp.555–569.
- Benedetti, M.F. et al., 1996. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14), pp.2503–2513.
- Benedetti, M.F. et al., 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental Science & Technology*, 29(2), pp.446–57.
- Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*, Princeton University Press.
- Bertine, K.K. & Turekian, K.K., 1973. Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6), pp.1415–1434.
- Berto, D. et al., 2007. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 55(10-12), pp.425–35.
- Bettin, C., Oehlmann, J. & Stroben, E., 1996. TBT-induced imposex in marine neogastropods is mediated by an increasing androgen level. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 50, pp.299–317.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., et al., 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23), pp.6801–6813.
- Bigalke, M., Weyer, S. & Wilcke, W., 2010. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environmental Science & Technology*, 44(14), pp.5496–502.
- Boudreau, B.P., 1987. A steady-state diagenetic model for dissolved carbonate species and pH in the porewaters of oxic and suboxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(7), pp.1985–1996.
- Brignon, J., 2005. Triutylétain. *INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*, pp.1-18.
- Bryan, G. et al., 1989. Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*, from the York river and Sarah creek, Chesapeake bay. *Marine Pollution Bulletin*, 20(9), pp.458–462.
- Buffle, J. & Horvai, G., 2000. *In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation*. ISBN,471(48979), pp.4.
- Callow, M., 1990. Ship fouling: problems and solutions. *Chemistry and Industry (London)*, (5), pp.123-127.
- Callow, M.E. & Fletcher, R.L., 1994. The influence of low surface energy materials on bioadhesion — a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 34(3-4), pp.333–348.
- Campbell, P.G. et al., 2002. Metal bioavailability to phytoplankton—applicability of the biotic ligand model. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133(1-2), pp.189–206.
- Cassi, R., Tolosa, I. & de Mora, S., 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin*, 56(11), pp.1943–1948.
- Ceulemans, M., 1998. Speciation of organotin in environmental sediment samples. *Talanta*, 46(3), pp.395–405.
- Chen, J. et al., 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14), pp.4060–4076.
- Chong, K. & Wang, W.-X., 2001. Comparative studies on the biokinetics of Cd, Cr, and Zn in the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Pollution*, 115(1), pp.107–121.

- Cid, A. et al., 1995. Copper toxicity on the marine microalga *Phaeodactylum Tricornutum*—effects on photosynthesis and related parameters. *Aquatic Toxicology*, 31, pp.165–174.
- Clare, A. & Rittschof, D., 1992. Molecular approaches to nontoxic antifouling. *Invertebrate Reproduction & Development*, 22(1-3), pp.67-76.
- Cloquet, C. & Carignan, J., 2006. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental Science & Technology*, 40(8), pp.2525–2530.
- Collier, R.W., 1985. Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnology & Oceanography*, 30(6), pp.1351–1354.
- Crusius, J. et al., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4), pp.65–78.
- Dahl, T.W. et al., 2013. Molybdenum reduction in a sulfidic lake: Evidence from X-ray absorption fine-structure spectroscopy and implications for the Mo paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, pp.213–231.
- Davison, B. & Zhang, H., 1993. DGT – for measurements in waters, soils and sediments, pp.1–58.
- Davison, W., Zhang, H. & Grime, G.W., 1994. Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environmental Science & Technology*, 28(9), pp.1623–1632.
- Delucchi, F. et al., 2007. Butyltin compounds in sediments of the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 132(1-3), pp.445–451.
- Díez, S., Abalos, M. & Bayona, J.M., 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research*, 36(4), pp.905–918.
- Dowson, P.H., Bubb, J. & Lester, J., 1996. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, pp.551–562.
- Eggleton, J. & Thomas, K. V, 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7), pp.973–980.
- Ehrlich, S. et al., 2004. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology*, 209(3-4), pp.259–269.
- Elbaz-Poulichet, F. et al., 2011. A 3500-year record of Hg and Pb contamination in a mediterranean sedimentary archive (the Pierre Blanche Lagoon, France). *Environmental Science & Technology*, 45(20), pp.8642–8647.
- Elbaz-Poulichet, F. et al., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature*, 308, pp.409–414.
- Elbaz-Poulichet, F. et al., 1986. Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. *Science of the Total Environment*, 54, pp.61–76.
- Emerson, S.R. & Husted, S.S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry*, 34(3-4), pp.177–196.
- Erickson, B.E. & Helz, G.R., 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), pp.1149–1158.
- Fenchel, T. & Riedl, R., 1970. The sulfide system: a new biotic community underneath the oxidized layer of marine sand bottoms. *Marine Biology*, 7, pp.255–268.
- Fent, K., 2004. Ecotoxicological effects at contaminated sites. *Toxicology*, 205(3), pp.223–40.
- Fent, K., 1996. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *Science of the Total Environment*, 185(1-3), pp.151–159.
- Fent, K. & Looser, P., 1995. Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: influence of pH and humic acids. *Water Research*, 29(7), pp.1631–1637.

- Fent, K. & Meier, W., 1992. Tributyltin-induced effects on early life stages of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 22(4), pp.428–438.
- Fent, K. & Stegeman, J., 1993. Effects of tributyltin in vivo on hepatic cytochrome P450 forms in marine fish. *Aquatic Toxicology*, 24(3), pp.219–240.
- Fioramonti, E., 1997. Effects of triphenyltin and pH on the growth and development of *Rana lessonae* and *Rana esculenta* tadpoles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(9), pp.1940–1947.
- Forbes, T. et al., 1998. Relative role of pore water versus ingested sediment in bioavailability of organic contaminants in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(12), pp.2453–2462.
- Gale, N. et al., 1999. Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 184(1), pp.1–9.
- Garg, A. et al., 2011. Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, 62(2), pp.423–431.
- Gibbs, P. & Bryan, G., 1986. Reproductive failure in populations of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, caused by imposex induced tributyltin from antifouling paints. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 66, pp.767–777.
- Goldberg, E.D., 1986. TBT – an environmental dilemma. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 28(8), pp.17–20.
- Graf, G., 1992. Benthic-pelagic coupling: a benthic view, *Oceanography and Marine Biology*, 30, pp.149–190.
- Graham, S. et al., 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chemical Geology*, 207(3-4), pp.147–169.
- Hall, L. & Anderson, R., 1999. A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments. *Marine Pollution Bulletin*, 38(3), pp.207–218.
- Helz, G.R. et al., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19), pp.3631–3642.
- Helz, G.R. et al., 2011. New model for molybdenum behavior in euxinic waters. *Chemical Geology*, 284(3-4), pp.323–332.
- Herzog, G. & Moynier, F., 2009. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19), pp.5884–5904.
- Huerta-Diaz, M.A. & Morse, J., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), pp.2681–2702.
- Jiang, S. et al., 2003. Cu isotope compositions of Cu-sulfides from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18S1), pp.A189.
- Johnston, E.L. & Roberts, D., 2009. Contaminants reduce the richness and evenness of marine communities: a review and meta-analysis. *Environmental Pollution*, 157(6), pp.1745–52.
- Jordan, M.A. et al., 2008. Modelling copper uptake by *Saccostrea glomerata* with diffusive gradients in a thin film measurements. *Environmental Chemistry*, 5(4), p.274.
- Jouvin, D. et al., 2012. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. *Environmental Science & Technology*, 46(5), pp.2652–60.
- Karlsson, J., Ytreberg, E. & Eklund, B., 2010. Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution*, 158(3), pp.681–687.

- Kasten, S. et al., 2004. Processes and Signals of Nonsteady-State Diagenesis in Deep-Sea Sediments and their Pore Waters. In *The South Atlantic in the Late Quaternary*. pp. 431–459.
- Kawakami, S.K. et al., 2008. Trace-Metal Biogeochemistry in the Mediterranean Thau Lagoon, a Shellfish Farming Area. *Journal of Coastal Research*, 24(3), pp.194–202.
- Kimball, B.E. et al., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5), pp.1247–1263.
- Kinniburgh, D.G. et al., 1996. Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model. *Environmental Science & Technology*, 30(5), pp.1687–1698.
- Klein, S. et al., 2010. Characterisation of the raw metal sources used for the production of copper and copper-based objects with copper isotopes. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2(1), pp.45–56.
- Klein, S. et al., 2004. The early roman imperial AES coinage II: Tracing the copper sources by analysis of lead and copper isotopes-copper coins of Augustus and Tiberius*. *Archaeometry*, 46(3), pp.469–480.
- Klinkhammer, G. & Palmer, M., 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), pp.1799–1806.
- Koide, M. & Goldberg, E.D., 1963. Uranium-234/uranium-238 ratios in sea water. *Progress in Oceanography*, 3, pp.173–177.
- Landrum, P. & Robbins, J., 1990. *Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates*, Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, pp. 237–263.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6), pp.547–569.
- Larson, P.B. et al., 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology*, 201(3-4), pp.337–350.
- Laughlin, R.B., Guard, H.E. & Coleman, W.M., 1986. Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient. *Environmental Science & Technology*, 20(2), pp.201–204.
- Leblanc, M. et al., 2000. 4,500-Year-Old Mining Pollutants in Southwestern Spain: Long term Implications for Modern Mining Pollution. *Economic Geology*, 95(3), pp.655–662.
- Van Leeuwen, H.P. et al., 2005. Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology*, 39(22), pp.8545–8556.
- Li, W. et al., 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu–Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), pp.4078–4096.
- Linde, A.R., Klein, D. & Summer, K.H., 2005. Phenomenon of hepatic overload of copper in Mugil cephalus: role of metallothionein and patterns of copper cellular distribution. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 97(4), pp.230–235.
- Looser, P. et al., 2000. Uptake and elimination of triorganotin compounds by larval midge Chironomus riparius in the absence and presence of Aldrich humic acid. *Environmental Science & Technology*, 34(24), pp.5165–5171.
- Looser, P., Bertschi, S. & Fent, K., 1998. Bioconcentration and bioavailability of organotin compounds: influence of pH and humic substances. *Applied Organometallic Chemistry*, 12(8-9), pp.601–611.
- Madison, A.S. et al., 2013. Abundant porewater Mn(III) is a major component of the sedimentary redox system. *Science*, 341(6148), pp.875–8.
- Marechal, C. & Albarède, F., 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), pp.1499–1509.

- Marechal, N., Telouk, P. & Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1), pp. 251-273.
- Markl, G., Lahaye, Y. & Schwinn, G., 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), pp.4215–4228.
- Marriner, N. & Morhange, C., 2007. Geoscience of ancient Mediterranean harbours. *Earth Science Reviews*, 80, pp.137–194.
- Mathur, R. et al., 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22), pp.5233–5246.
- Mathur, R. et al., 2009. The history of the United States cent revealed through copper isotope fractionation. *Journal of Archaeological Science*, 36(2), pp.430–433.
- Matthiessen, P. & Gibbs, P., 1998. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(1), pp.37–43.
- Mattielli, N. et al., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmospheric Environment*, 43(6), pp.1265–1272.
- McKee, B.A., DeMaster, D.J. & Nittrouer, C.A., 1987. Uranium geochemistry on the Amazon shelf: Evidence for uranium release from bottom sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), pp.2779–2786.
- McKenzie, L., Brooks, R. & Johnston, E., 2011. Heritable pollution tolerance in a marine invader. *Environmental Research*, 111(7), pp.926–932.
- McManus, J. et al., 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), pp.4643–4662.
- Meylan, S., Behra, R. & Sigg, L., 2004. Influence of metal speciation in natural freshwater on bioaccumulation of copper and zinc in periphyton: a microcosm study. *Environmental Science & Technology*, 38(11), pp.3104–11.
- Miralles, J. et al., 2006. Atmospheric lead fallout over the last century recorded in Gulf of Lions sediments (Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 52(11), pp.1364–71.
- De Mora, S., Stewart, C. & Phillips, D., 1995. Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), pp.50–57.
- Morcillo, Y. & Porte, C., 2000. Evidence of endocrine disruption in clams—*Ruditapes decussata*—transplanted to a tributyltin-polluted environment. *Environmental pollution*, 107(1), pp.47–52.
- Morel, F., 1983. *Principles of aquatic chemistry* John Wiley., New York.
- Morel, N., Bueter, J. & Morel, F., 1978. Copper toxicity to *Skeletonema costatum*. *Journal of Phycology*, 14, pp.43–48.
- Morford, J.L. et al., 2009. A model for uranium, rhenium, and molybdenum diagenesis in marine sediments based on results from coastal locations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), pp.2938–2960.
- Morford, J.L. & Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11), pp.1735–1750.
- Morin, J. & Morse, J.W., 1999. Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. *Marine Chemistry*, 65(1-2), pp.97–110.
- Morris, A.W., 1975. Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 22(1), pp.49–54.
- Morse, J.W., 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry*, 46(1-2), pp.1–6.

- Morse, J. & Luther, G., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), pp.3373–3378.
- Moynier, F., Koeberl, C. & Beck, P., 2010. Isotopic fractionation of Cu in tektites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(2), pp.799–807.
- Navarrete, J.U. et al., 2011. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochimica et cosmochimica acta*, 75(3), pp.784–799.
- NPCA/FSCT, 2009. *The Paint and Coatings Industry : On Board with Ratification of IMO Anti-Fouling Systems Convention The Paint and Coatings Industry : On Board with Ratification of IMO Anti-Fouling Systems Convention*.
- Oehlmann, J. & Bettin, C., 1996. Tributyltin-induced imposex and the role of steroids in marine snails. *Malacological Review*, 28, pp.157–162.
- Olsgard, F., 1999. Effects of Copper Contamination on Recolonisation of Subtidal Marine Soft Sediments - An Experimental Field Study. *Marine Pollution Bulletin*, 38(6), pp.448–462.
- Othman, D. Ben, Luck, J. & Bodinier, J., 2006. Cu–Zn isotopic variations in the Earth’s mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), pp.A46.
- Parkhurst, D., 1995. User’s guide to PHREEQ-C – A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resources Investigations Report 95-4227 - US Geological Survey*.
- Patterson, C., Settle, D. & Glover, B., 1976. Analysis of lead in polluted coastal seawater. *Marine Chemistry*, 4, pp.305–319.
- Penttinen, S. et al., 1998. Combined effects of dissolved organic material and water hardness on toxicity of cadmium to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(12), pp.2498–2503.
- Piola, R.F. & Johnston, E.L., 2007. Pollution reduces native diversity and increases invader dominance in marine hard-substrate communities. *Diversity and Distributions*, 14(2), pp.329–342.
- Pokrovsky, O.S. et al., 2008. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7), pp.1742–1757.
- Pokrovsky, O.S., Dupré, B. & Schott, J., 2005. Fe–Al–organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis. *Aquatic Geochemistry*, 11(3), pp.241–278.
- Reimers, C.E., Jahnke, R.A. & McCorkle, D.C., 1992. Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise off central California with implications for the global carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(2), pp.199–224.
- Rivera-Duarte, I. & Rosen, G., 2005. Copper toxicity to larval stages of three marine invertebrates and copper complexation capacity in San Diego Bay, California. *Environmental Science & Technology*, 39(6), pp.1542–1546.
- Rosman, K. et al., 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362, pp.333–335.
- Rouxel, O., Fouquet, Y. & Ludden, J.N., 2004. Copper Isotope Systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev Sea-Floor Hydrothermal Fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Economic Geology*, 99(3), pp.585–600.
- Santore, R.C. et al., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and *Daphnia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(10), pp.2397–2402.
- Saulnier, I. & Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15(2), pp.191–210.

- Scally, S., Davison, W. & Zhang, H., 2003. In Situ Measurements of Dissociation Kinetics and Labilities of Metal Complexes in Solution Using DGT. *Environmental Science & Technology*, 37(7), pp.1379–1384.
- De Schamphelaere, K.A.C., Heijerick, D.G. & Janssen, C.R., 2002. Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133(1-2), pp.243–258.
- De Schamphelaere, K.A.C., Lofts, S. & Janssen, C.R., 2005. Bioavailability Models for Predicting Acute and Chronic Toxicity of Zn to Algae, Daphnids, and Fish in Natural Surface Waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(5), p.1190.
- Schintu, M. et al., 2010. Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead-zinc smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 167(1-4), pp.653–61.
- Schultz, M.P. et al., 2011. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, 27(1), pp.87–98.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M. & Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5), pp.1233–1246.
- Shiel, A., Weis, D. & Orians, K., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the total Environment*, 408, pp.2357–2368.
- Shiel, A., Weis, D. & Orians, K., 2012. Tracing cadmium, zinc and lead sources in bivalves from the coasts of western Canada and the USA using isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, pp.175–190.
- Shields, W. & Goldich, S., 1965. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *Journal of Geophysical Research*, 70(2), pp.479–491.
- Silva, P. et al., 2014. Toxicity of tributyltin (TBT) to terrestrial organisms and its species sensitivity distribution. *Science of The Total Environment*, 466-467, pp.1037–1046.
- Simpson, S.L. et al., 2012. DGT-induced copper flux predicts bioaccumulation and toxicity to bivalves in sediments with varying properties. *Environmental Science & Technology*, 46(16), pp.9038–9046.
- Sivry, Y. et al., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River system. *Chemical Geology*, 255(3-4), pp.295–304.
- Sonke, J.E. et al. 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical geology*, 252(3), pp.145-157.
- Stewart, C. & de Mora, S.J., 1990. A review of the degradation of tri(n -butyl)tin in the marine environment. *Environmental Technology*, 11(6), pp.565–570.
- Stumm, W. & Morgan, J., 1996. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* 3rd ed. Jo., New York.
- Sunda, W. & Huntsman, S., 1998. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems. *Science of the Total Environment*, 219, pp.165–181.
- Sunda, W.G., 1989. Trace Metal Interactions with Marine Phytoplankton. *Biological Oceanography*, 6(5-6), pp.411–442.
- Templeton, D. et al., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), pp.1453–1470.
- Thomas, K. V & Brooks, S., 2010. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling*, 26(1), pp.73–88.
- Tipping, E., 1994. WHAMC—A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences*, 20(6), pp.973–1023.

- Di Toro, D.M. et al., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(10), pp.2383–2396.
- Tribovillard, N. et al., 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, 213(4), pp.385–401.
- Turner, A., Barrett, M. & Brown, M., 2009. Processing of antifouling paint particles by *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution*, 157(1), pp.215–20.
- Turner, A., Pollock, H. & Brown, M., 2009. Accumulation of Cu and Zn from antifouling paint particles by the marine macroalga, *Ulva lactuca*. *Environmental Pollution*, 157(8-9), pp.2314–9.
- Tusseau-Vuillemin, M.H. et al., 2004. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(9), pp.2154–2161.
- Tusseau-Vuillemin, M.H., Gilbin, R. & Taillefert, M., 2003. A dynamic numerical model to characterize labile metal complexes collected with diffusion gradient in thin films devices. *Environmental Science & Technology*, 37, pp.1645–1652.
- Vance, D. et al., 2008. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(1-2), pp.204–213.
- Vázquez, M.D. et al., 2000. Effects of Water Acidity and Metal Concentration on Accumulation and Within-Plant Distribution of Metals in the Aquatic Bryophyte *Fontinalis antipyretica*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 120(1), pp.1-20.
- Walker, E., Cuttitta, F. & Shenftle, F., 1958. Some natural variation in the relative abundance of copper isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15, pp.183–194.
- Wang, X. et al., 2008. Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin*, 57(6-12), pp.419–24.
- Weinstein, C. et al., 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants. *Chemical Geology*, 286(3), pp.266–271.
- Weiss, D. et al., 2008. Application of non traditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental Science & Technology*, 42, pp.655–664.
- Weston, D. & Mayer, L., 1998. In vitro digestive fluid extraction as a measure of the bioavailability of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources of variation and implications for partitioning models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), pp.820–829.
- WHOI, 1952. *Report for the year 1952*, pp.38.
- Xie, Z. et al., 2005. Responses of polychaete *Hydroides elegans* life stages to copper stress. *Marine Ecology Progress Series*, 285(2001), pp.89–96.
- Zhang, H. et al., 1998. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. *Environmental Science & Technology*, 32(5), pp.704–710.
- Zhang, H. & Davison, W., 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398(2-3), pp.329–340.
- Zheng, Y. et al., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments : A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24), pp.4165–4178.
- Zhu, X.K. et al., 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1-4), pp.139–149.
- Zhu, X.K. et al., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2), pp.47-62.

Chapitre II :

Contamination des sédiments en
métaux et organoétains avant
dragage. Etat des lieux et historique
de la contamination.

Chapitre II – Contamination des sédiments en métaux et organoétains avant dragage. Etat des lieux et historique de la contamination.

Les ports et marinas connaissent des problèmes de pollution plus ou moins importants en lien avec l'évolution des matériaux et des produits utilisés pour les bateaux. L'évolution perpétuelle des composés utilisés fait de la problématique environnementale du milieu côtier un enjeu majeur pour nos sociétés (Plan National Santé Environnement 2004).

Ce chapitre présente un état des lieux de la contamination par les métaux et organoétain des sédiments de Port-Camargue. Il consiste en une publication « Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): levels and contamination history » parue dans *Marine Pollution Bulletin* 73 (2013) 78-85.

Résumé de l'article

L'étude des éléments traces (Cu, Zn, Pb, As, Hg) ainsi que des concentrations de butylétain (OTC) dans les sédiments de Port-Camargue ont permis l'évaluation des niveaux et de l'historique de la contamination de la plus grande marina européenne. Cette contamination est liée aux métaux et molécules utilisées de façon massive dans les peintures antisalissures des coques de bateaux. La distribution de la contamination dans le port a été déterminée par le prélèvement de sédiments de surface tandis que l'historique a été retracé grâce à des carottages. Les résultats de surfaces montrent une contamination forte près des zones techniques où les opérations de maintenance des bateaux ont lieu. Les niveaux de contamination atteignent jusqu'à $1497 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu, $475 \mu\text{g g}^{-1}$ de Zn, $0,82 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg, $94 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb et plus de $10000 \text{ ngSn g}^{-1}$ de tributylétain (TBT). Les concentrations élevées de mercure et de butylétain indiquent des sources permanentes de ces éléments, malgré l'interdiction de leur utilisation en tant que biocides dans les peintures.

Les carottes de sédiments permettent d'apporter des informations sur la contamination depuis la création du port en 1969. Les maximums de concentrations pour As, Hg, Pb et OTC dans les sédiments profonds reflètent leur présence dans les peintures et sur les coques de bateau dans les premières années après la construction du port de plaisance. L'analyse croisée des concentrations en OTC et en cuivre permet d'observer les « tendances » des biocides utilisés dans les peintures antifouling. Enfin, la dégradation du TBT dans les sédiments près de la zone technique est lente par rapport aux données issues de la littérature et aux autres zones moins contaminées de la marina.

Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): levels and contamination history

Nicolas Briant^a, Chrystelle Bancon-Montigny^a, Françoise Elbaz-Poulichet^a, Rémi Freydier^a,
Sophie Delpoux^a, Daniel Cossa^b

^aLaboratoire HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France.

^bIFREMER, Centre de Méditerranée, BP 330, 83507 La Seyne-sur-mer, France.

Keywords

Antifouling / Copper / Zinc / Butyltin / Mercury / Marina

Abstract

The study of trace elements (Cu, Zn, Pb, As, Hg) and butyltin concentrations in the sediments of Port-Camargue enabled assessment of the levels and history of the contamination of the largest European marina linked with the use of antifouling paints. Surface sediments near the boat maintenance area were heavily contaminated with up to 1497 $\mu\text{g g}^{-1}$ of Cu, 475 $\mu\text{g g}^{-1}$ of Zn, 0.82 $\mu\text{g g}^{-1}$ of Hg, 94 $\mu\text{g g}^{-1}$ of Pb and over 10000 ngSn g^{-1} of tributyltin (TBT). High concentrations of Hg and TBT indicate ongoing sources of these elements despite the ban on their use as biocides in paints. Sediment cores provided records of contamination since 1969. The peak concentrations of As, Hg, Pb and TBT in the sediment profile reflect their presence on boat hulls when the marina was built at the end of the 1960s. Degradation of TBT in the sediments near the boat maintenance area is slow compared to other less contaminated area of the marina.

1. Introduction

Harbour sediments generally have high concentrations of trace elements due to harbour activities. Among the many potential sources, metal based antifouling systems clearly play a major role in the contamination. Lead and copper sheets were already used in ancient times to limit biofouling of ship hulls (Yebra et al. 2004). In the 20th century, lead based paints were used to prevent corrosion and fouling. Pb was subsequently replaced by arsenic, mercury, copper and tributyltin (TBT). As and Hg based paints were banned in France in the 1960s (Miquel 2001) and TBT was widely used from then until 2008. Copper is now the main inorganic biocide used in antifouling systems (AF). Zinc oxides and other chemical compounds are commonly added to paints as booster biocides. The widespread use of antifouling (AF) paints has resulted in high levels of contamination of the water and of the sediments (Jones & Turner 2010).

Prejudicial effects, especially of TBT and Cu, have been observed in non-target organisms. In the 1980s, deleterious effects of TBT on oyster shell formation were reported in French oyster farms (Alzieu et al. 1986b). Ecological effects on growth, reproduction, development and survival have also been reported in various marine species (Gibbs & Bryan 1986; Maguire 1987). In seawater, Horiguchi et al. (1998) observed that concentrations between 1.2 and 5.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ caused irregular swimming behavior of gastropod larvae. At lower concentrations (0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$), TBT has been reported to have an impact on the sexual organ of gastropods (Smith 1981).

In the marine environment TBT can be successively desalkylated or dearylated from tri- to di-, monosubstituted compounds and finally inorganic tin. The persistence of TBT in the environment depends on physicochemical conditions including dissolved/suspended organic matter, pH, salinity, and temperature (Dubey & Roy 2003) as well as on the degradation mechanism (which may be biotic or abiotic) (Maguire & Tkacz 1985; Cooney & Wuertz 1989). Tributyltin degradation kinetics in marine environments vary. In the water column, degradation takes days or weeks (Stewart & de Mora 1990), whereas in the sediment, organotin compounds associate strongly with natural sorbents and are quite stable under anoxic conditions (Fent 1996). In superficial sediment, the half-life of TBT is about two years (de Mora et al. 1989) but can be decades in deep sediments (Dowson et al. 1996; Maguire 2000).

In the early 1980s, worrying side effects of TBT on oysters led French authorities to forbid the use of TBT on vessels less than 25 metres in length (Alzieu et al. 1986b). This prompted other countries to restrict its use on small vessels between 1987 and the early 1990s (Stewart 1996). In the early 1990s, an International Maritime Organization (IMO) resolution recommended that governments ban the use of TBT on vessels less than 25 metres in length; TBT leaching from paint should be less than $4 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Since 2008, TBT antifouling coatings have been banned by the IMO on all vessels.

Although Cu is an essential element for organisms, when its concentration exceeds nutritional requirements, it is toxic (Hall & Anderson 1999; Rivera-Duarte et al. 2005). Most Cu contamination in estuaries and harbour sediments comes from dissolved AF paint in the seawater. However Turner et al. (2008) demonstrated that AF particles released in harbour sediments during hull clearance can contain up to 30% of Cu in a form that is bioavailable for benthic organisms and also for organisms living in the water column that ingest resuspended paint particles. A few mg L^{-1} of paint residues were shown to reduce the photosynthetic activity of the alga *Ulva Lactuca* (Turner et al. 2009). Cu also inhibits diatom growth (Morel et al. 1978). Many other studies have also shown lethal and sublethal effects of Cu on marine organisms (Cid et al. 1995; Turner et al. 2009; Xie et al. 2005; Karlsson et al. 2010). In sediments, infaunal diversity is reduced at concentrations of Cu above $30 \mu\text{g g}^{-1}$ (Olsgard 1999; Piola & Johnston 2007).

The Port-Camargue marina has never been dredged and its sediments have been affected by pollution by toxic antifouling paints and other sources since it was built 40 years ago. We also expected the sediments to provide a record of the impact of environmental regulations.

The objective of this study was to assess the contamination and history of trace elements (Cu, Zn, As, Hg, Pb and TBT) used as biocides in antifouling paints in a large Mediterranean marina. To this end, concentrations of trace elements, monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT) and TBT were measured in the surface sediment in the marina and surrounding area. The history of trace element contamination was studied using sediment cores.

The fate of dredged sediments is strictly regulated by both national regulations and international conventions (London, Paris, Barcelona). In some cases, dumping dredged sediments at sea is forbidden, instead they must be discharged on shore in sites dedicated to toxic chemical wastes. Another objective of this study was to undertake fine characterization of the sediments in the Port-Camargue marina to plan their management after dredging.

2. Materials and methods

2.1 Site description

The construction of Port-Camargue marina (Fig.1) began in 1960. The southern channel was finished in 1969 and the northern channel in 1979. In 1989, Port-Camargue became the largest European marina with a 60 ha basin and more than 5000 moorings. The boat maintenance area covers an area of 4.5 ha and groups 20 companies specialized in the maintenance of leisure vessels. About 2000 hull cleaning operations are carried out each year. The regulation that is applied is the European Commission's Integrated Pollution Prevention and Control Directive (IPPC; EC/61/96) and its transcription in French Right: the Water Law (n°92-3, January 1992). In this context, sedimentation tanks were installed in 2004 in this area for hull cleaning water wash down and other wastewater. Tanks are cleaned twice a year and the sludge is disposed in discharges dedicated to toxic chemical wastes. However, the wastewater is not treated before disposal.

Port-Camargue also receives inputs from runoff from a very small (200 ha), densely urbanized drainage basin and from the sea.

The sedimentation rate in the marina is heterogeneous and low (around 1 cm yr⁻¹) according to bathymetric data provided by the port authorities. This explains why the marina has never been dredged since it was built.

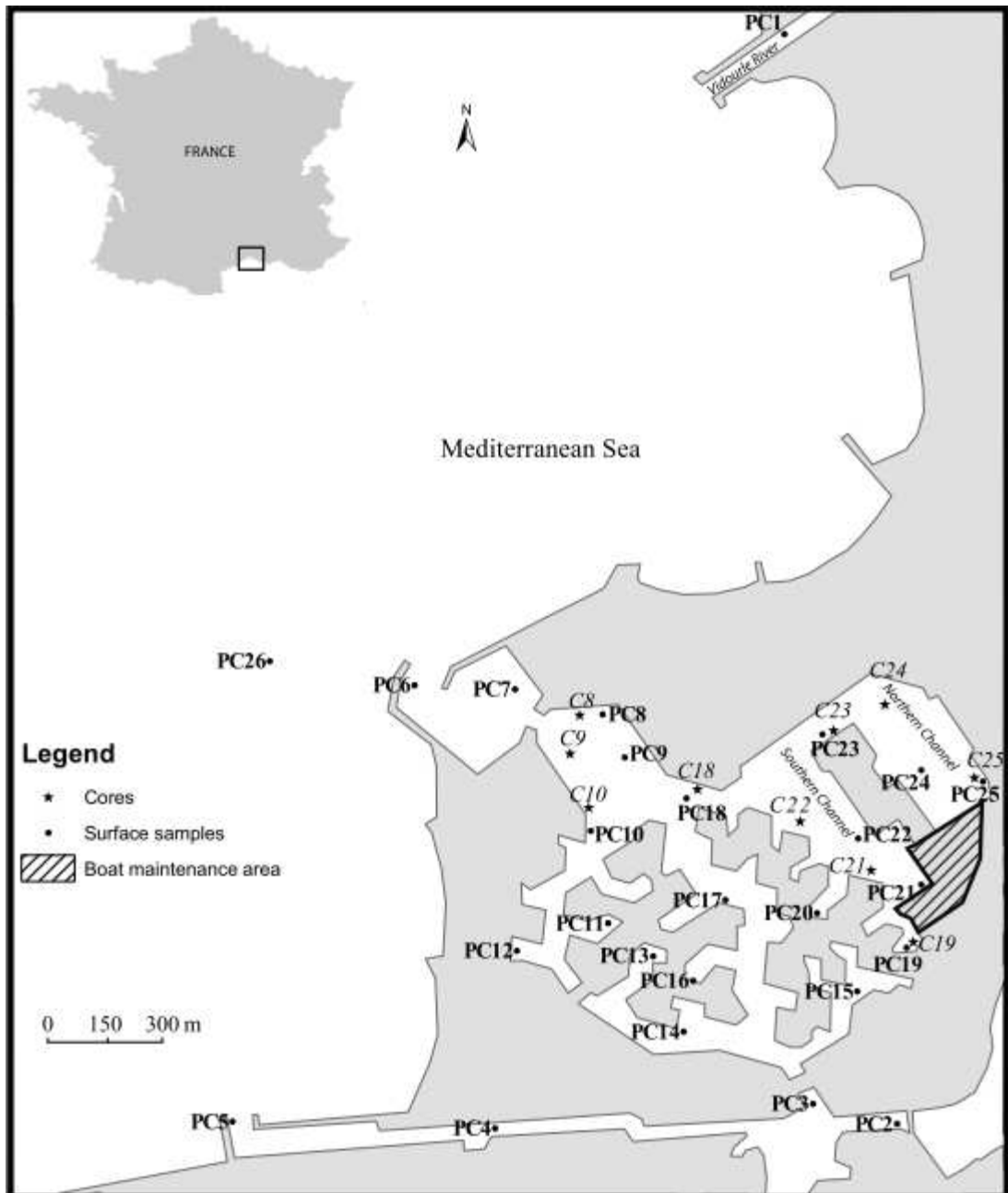


Figure 1: Map of Port-Camargue with sampling sites.

2.2 Sampling and sample preparation

Two sampling campaigns were carried out. In February 2009, surface sediments were collected using a Shipeck® sampler at 25 sites inside the marina (PC2 to PC25), in Aigues Mortes Bay (PC26) and at one site in the Vidourle river (PC1) at the entry of the Grau du Roi fishing harbour (Fig.1). Sediments samples collected in the 2009 campaign were not sieved.

In September 2011, a second sampling campaign was conducted to assess the vertical distribution of trace elements and butyltin compounds in the sediments. Sediment cores were

removed at 10 sites (Fig.1) using an UWITEC® corer equipped with 40 cm long polycarbonate tubes with a diameter of 8 cm. All the cores were stored at 4 °C until analysis. Two-centimetre sections of sediment were removed and each aliquot was wet sieved with seawater. The <63 µm fraction was recovered using a nylon sieve.

Samples from both campaigns were freeze dried. Shell debris visible to the naked eye in unsieved samples were discarded. Macroscopic or microscopic observations using scanning and transmission electron microscopy did not detect paint chips in either the sieved or unsieved samples. The sediments were then ground in an agate mortar and stored in the dark at -20 °C until analysis.

2.3 Sediment analysis

In preparation for analysis of the concentrations of inorganic metals, 100 mg aliquots of sediments were digested using a mixture of 2 mL HF (Suprapur 40%, Merck Millipore®) and 4 mL HNO₃ (Suprapur 65%, Merck Millipore®). Digestion was carried out in a microwave oven (Discover SP-D Plus, CEM®) using the U.S. EPA method SW 846-3052. To prevent contamination, samples were prepared in a clean room inside a Class 100, laminar air-flow clean bench cabinet. Contamination of samples during digestion (vials, acids) was negligible (<0.01%) compared to the concentrations measured.

Trace elements (Cu, Zn, As, Pb) and Al were then determined using an ICP-MS, X Series II (Thermo Fisher Scientific®), equipped with a collision cell technology (CCT) chamber. A solution containing 30 µg L⁻¹ of In and Bi was added on-line to the sample and used to correct signal drift. Certified reference marine sediment from the Canadian National Research Council, MESS-3, was used to check analytical precision and accuracy. Measured concentrations agreed with recommended values to within ± 5% for Al, Cu, Zn and As and 2% for Pb. Internal precision was better than ±4%. The detection limits in the sediment were 0.06 µg g⁻¹ for Cu, 0.045 µg g⁻¹ for Zn, 0.015 µg g⁻¹ for As and 0.06 µg g⁻¹ for Pb.

For analysis of butyltin compounds, sediments were extracted gently to prevent any modification of Sn speciation (Bancon-Montigny et al. 2001) using glacial acetic acid under agitation for one night. Derivatization of organotin compounds on acidic extracts was then performed as described by Carlier-Pinasseau et al. (1996). The organo species monobutyl (MBT), dibutyl (DBT) and tributyl-tin (TBT) were determined using a gas chromatograph (Focus GC - Thermo Fisher Scientific®) coupled with an inductively coupled plasma mass

spectrometer (ICP-MS X Series II-Thermo Fisher Scientific®). The mass spectrometer was used for time-resolved analysis of ^{120}Sn , ^{118}Sn and ^{117}Sn .

The sediment certified reference material PACS-2, certified for MBT, DBT and TBT (700 ngSn g⁻¹, 1100±135 ngSn g⁻¹ and 832±95 ngSn g⁻¹, respectively) was obtained from the National Research Council, Canada (NRC, Ottawa, Canada). The recovery of TBT, DBT and MBT were within the 95% confidence interval of the certified value.

The 7473 EPA standard method was used for the determination of total Hg concentrations in the sediments. A detailed description of the technique is given in Cossa et al. (2002). It involves a pyrolysis step to release Hg from the sample, followed by Au amalgamation to concentrate Hg and atomic absorption spectrometry for its detection. The detection limit was 0.006 µg g⁻¹. Precision was checked in 10 replicate measurements of a sediment sample and was better than 5%. Accuracy was checked daily using the certified reference material MESS- from the National Research Council of Canada.

The concentration of particulate organic carbon (POC) was determined on the total sediment using a LECO analyzer at the EPOC laboratory (University of Bordeaux-CNRS) as described by Etcheber et al. (1999).

3. Results

3.1 Main physicochemical characteristics of sediments

During the 2009 survey, the surface sediments were characterized by relatively low ($\leq 3\%$) POC concentrations, the highest values being observed at the PC21 site near the boat maintenance area (Table 1). In 2011, POC concentrations in the cores ranged from 0.10 to 3.45% and were relatively stable from the surface to the bottom of the core at sites C8 (1.06%±0.18), C9 (0.36%±0.16), C10 (0.65%±0.13) and C25 (0.27%±0.13). At sites C18, C22, C23 and C24, concentrations decreased from the surface (0.74% to 1.85%) to the bottom. Finally at sites C19 and C21, POC concentrations increased at mid-depth (around 17 and 11 cm, respectively).

Al concentrations in surface sediments (Table I and Appendix A) ranged from 2.9% to 4.2% (2009 survey) and from 3.4% to 6.7% (2011 survey) but there was no link with depth or with the location of the site concerned.

Table I: Concentrations of Al, particulate organic carbon (POC) and trace elements including monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), tributyltin (TBT) and total butyltin (Σ BT), Biodegradation index (BDI), in surface sediments in Port-Camargue marina during the 2009 survey.

Station	Al (%)	POC (%)	MBT (ngSn g ⁻¹)	DBT (ngSn g ⁻¹)	TBT (ngSn g ⁻¹)	Σ BT (ngSn g ⁻¹)	BDI	Cu (μg g ⁻¹)	Zn (μg g ⁻¹)	As (μg g ⁻¹)	Hg (μg g ⁻¹)	Pb (μg g ⁻¹)
PC1	4.3	1.7	10	5	7	21	2	31	83	13	0.14	24
PC2	2.9	0.2	7	1	0	8	31	10	17	2	0.01	8
PC3	3.6	0.9	23	16	10	49	4	93	98	7	0.05	18
PC4	3.7	0.6	8	2	1	11	11	24	54	8	0.04	16
PC5	5.0	1.3	12	2	1	14	21	33	90	15	0.11	30
PC6	3.4	0.3	7	4	6	16	2	10	38	8	0.02	17
PC7	4.2	0.8	30	50	59	139	1	70	84	12	0.08	23
PC8	4.0	0.7	12	6	4	22	4	72	85	11	0.07	21
PC9	3.7	0.6	16	12	5	32	6	79	83	7	0.07	19
PC10	3.3	0.3	9	3	2	14	6	31	46	6	0.03	12
PC11	4.0	1.0	77	101	120	299	1	88	98	11	0.17	30
PC12	3.5	0.8	22	12	4	38	8	104	75	6	0.08	19
PC13	3.6	1.2	109	87	17	212	12	149	109	8	0.33	25
PC14	3.9	1.1	59	42	8	108	13	203	145	10	0.17	28
PC15	3.4	0.9	61	52	9	123	12	90	80	9	0.09	18
PC16	3.7	0.8	75	51	13	138	10	85	83	10	0.13	21
PC17	3.5	0.7	21	10	4	36	8	105	85	7	0.07	17
PC18	3.5	0.6	22	11	8	42	4	105	77	7	0.06	18
PC19	3.3	0.6	112	235	308	655	1	160	84	7	0.10	29
PC20	3.3	0.4	43	19	10	72	6	78	62	6	0.04	15
PC21	3.4	3.0	710	5066	10738	16514	1	1497	475	11	0.82	94
PC22	3.6	0.8	78	48	26	152	5	149	96	8	0.12	23
PC23	3.6	0.5	56	79	342	477	0.4	58	70	8	0.08	20
PC24	3.4	0.6	90	70	32	192	5	94	67	8	0.09	17
PC25	3.8	0.8	364	1276	3136	4776	0.5	321	301	15	0.46	66
PC26	4.2	0.7	5	1	1	7	5	15	64	14	0.05	21

The variations in POC concentrations as a function of Al (Fig.2) indicate mixing of three types of particles: 1) sands characterized by low POC and Al concentrations, 2) clay minerals derived from continental inputs with high Al and POC concentrations, and 3) “marina” particles rich in POC and relatively poor in Al, especially near the boat maintenance area.

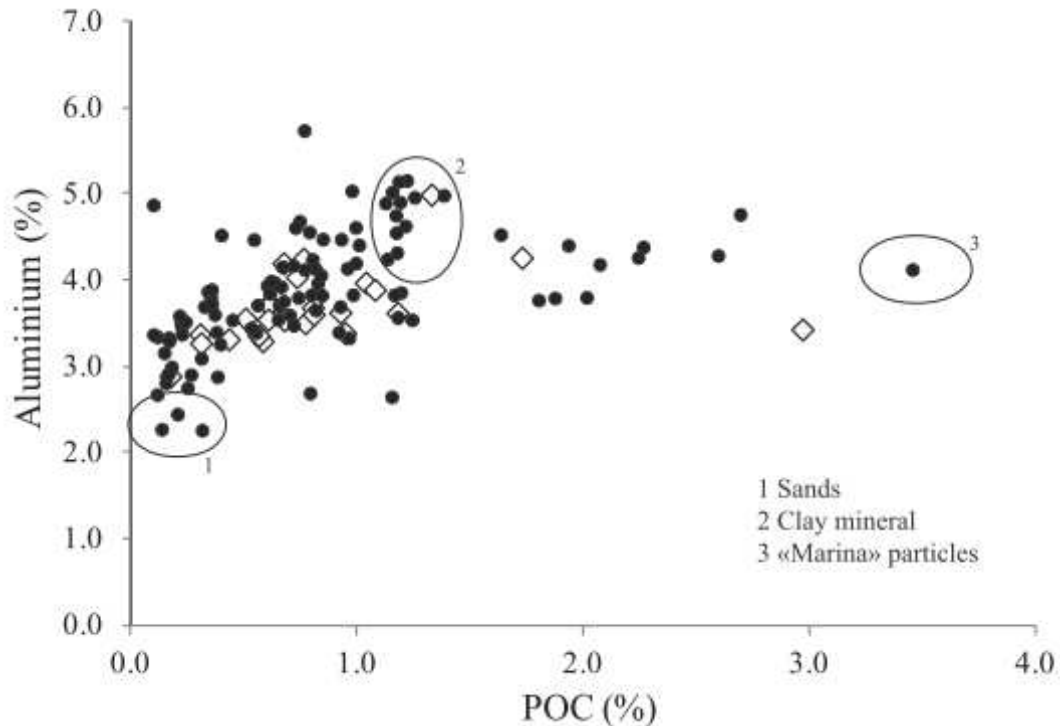


Figure 2: Aluminium vs. particulate organic carbon (POC) (open symbols: surface sediments, 2009 survey; full symbols: core sediments, 2011 survey).

3.2 Trace elements (Cu, Zn, As, Hg, Pb) in the sediments

During the 2009 survey, concentrations of trace elements in the surface sediments of the marina indicated heterogeneous contamination (Table 1). The highest concentrations, i.e. around $1497 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cu), $421 \mu\text{g g}^{-1}$ (Zn), $0.82 \mu\text{g g}^{-1}$ (Hg), and $94 \mu\text{g g}^{-1}$ (Pb), were measured at sites PC21, PC25 and PC19 located near the boat maintenance area. In the marina, the maximum Cu concentration was about 100 times higher than that at site PC26 in Aigues Mortes Bay, whereas concentrations of As were similar (around $14.5 \mu\text{g g}^{-1}$) in the marina and in Aigues Mortes Bay.

Cu, Zn, As, Hg and Pb concentrations in the sediment cores are listed in Appendix A. Three trace element distribution patterns were identified in the vertical profiles of Cu, Zn, As, Hg and Pb concentrations in the $<63 \mu\text{m}$ fraction. The trace element distributions in the cores at sites C8, C19 and C25 (Fig.4) are representative of these three patterns. In the C8 core, the concentrations were almost constant whereas in the C19 and C25 cores, trace element concentrations varied considerably with depth (Fig. 4 and Appendix A). Minimum Cu, Zn, As, Hg and Pb values were generally found at the bottom of the cores. In the C19 core, the highest concentration was measured in the middle and/or upper parts of the core depending on

the element concerned, with maximum concentrations of Cu ($1973 \mu\text{g g}^{-1}$) and Zn ($779 \mu\text{g g}^{-1}$) at a depth of around 7 cm, and maximum As, Hg and Pb concentrations ($74 \mu\text{g g}^{-1}$, $1.53 \mu\text{g g}^{-1}$ and $230 \mu\text{g g}^{-1}$ respectively) at a depth of around 25 cm. In the C25 core, the maximum concentrations of all the elements (Cu = $403 \mu\text{g g}^{-1}$; Zn = $274 \mu\text{g g}^{-1}$; As = $38.7 \mu\text{g g}^{-1}$; Hg = $0.22 \mu\text{g g}^{-1}$, Pb = $60 \mu\text{g g}^{-1}$) were measured at a depth of around 3 cm. Compared to concentrations measured at the bottom of the cores, these concentrations indicate severe contamination of the top 30 cm of sediments near the boat maintenance area.

3.3 Organotin in sediments

In the 2009 samples, concentrations of MBT in the surface sediments ranged from respectively 5.02 to 710 ngSn g^{-1} , those of DBT from 0.55 to 5066 ngSn g^{-1} , and those of TBT from 0.24 to $10738 \text{ ngSn g}^{-1}$ (Table I). The concentrations found at site PC21 (TBT = $10738 \text{ ngSn.g}^{-1}$ and total butyltin ($\Sigma\text{BT} = 16514 \text{ ngSn g}^{-1}$) are higher than those reported in the sediments of other Mediterranean and world harbours or marinas (Table II). The average contribution of TBT to ΣBT was 62% at sites PC21, PC23, PC25 and PC19 located close to the boat maintenance area. This is significantly higher than the average contribution (24%) based on data from all the sites. Outside the marina, the highest butyltin concentrations ($\Sigma\text{BT} = 49 \text{ ngSn g}^{-1}$) were measured in the southern channel (site PC3) whereas moderate total butyltin concentrations ($\Sigma\text{BT} = 21.3 \text{ ngSn g}^{-1}$) were measured at site PC1 in the Vidourle river (Fig.1).

Concentrations of butyltins (ΣBT , MBT, DBT, TBT) in the sediment cores are listed in Appendix A. When plotted as a function of sediment depth, ΣBT displayed the same three distribution patterns as the other trace elements. These three patterns were observed in the C8, C25 and C19 cores (Fig.4). At site C8, the ΣBT varied slightly (113 to 236 ngSn g^{-1}). MBT was the main species. TBT was detected throughout the profile with a maximum concentration of 42 ngSn g^{-1} at a depth of 25 cm and a minimum concentration (6 ngSn g^{-1}) at the surface. At site C25, ΣBT displayed a maximum concentration of 1707 ngSn g^{-1} at a depth of around 4 cm. In the C19 core, the maximum ΣBT concentration ($45861 \text{ ngSn g}^{-1}$) was recorded at a depth of 23 cm. For this core TBT was the main organotin species, with concentrations ranging from 1800 to 3000 ngSn g^{-1} in the sediments deeper than 27 cm and increasing to $21769 \text{ ngSn g}^{-1}$ at a depth of 23 cm. Organotin concentrations decreased between a depth of 15 cm and the surface. But the concentration of TBT in the surface sediments (1028 ngSn g^{-1}) nevertheless indicated significant contamination. At site C25, ΣBT

was much lower than at site C19 with concentrations ranging from 36 to 83 ngSn g⁻¹ in deep sediments (15 to 35 cm) and reaching a maximum of 1527 ngSn g⁻¹ at a depth of 5 cm. Variations in all BT species were similar and the dominant organotin species was not TBT (like in core C19) but MBT, which reached a concentration of 832 ngSn g⁻¹ at a depth of 3 cm. The maximum concentration of TBT (307 ngSn g⁻¹ at 3 cm) was measured in shallower sediments and was 70 times lower than in core C19.

Table II: Butyltin concentrations in the sediments of a selection of Mediterranean and world harbours.

Location	Concentrations (ngSn g ⁻¹ dw)			Reference
	TBT	DBT	MBT	
World				
China (Xiamen)	0.45	11.97	65	(Wang et al. 2008)
Brazil (Guanabara)	85	3.1	<dl	(Almeida et al. 2004)
Argentina (Puerto Belgrano)	3288	1645	-	(Delucchi et al. 2007)
India (Chennai)	11871	1512	1479	(Garg et al. 2011)
Fiji (Suva harbor)	38000	-	-	(Stewart & De Mora 1992)
Belgium (Antwerp Harbor)	141000	103000	46000	(Ceulemans 1998)
Mediterranean Sea				
Egypt (Alexandria Harbor)	2076	379	186	(Barakat et al. 2001)
Spain (Almeria port)	2135	540	785	(Díez et al. 2002)
France (Villefranche ship chandler)	4402	3025	3682	(Cassi et al. 2008)
Spain (Barcelona)	18700	-	1675	(Díez et al. 2002)
Italy (Venice Lagoon)	39300	12623	-	(Berto et al. 2007)
France (Port-Camargue)	10738	5070	710	<i>This study</i>

4. Discussion

4.1 Sources of trace element contamination

Aluminium normalized enrichment factors (EFs) of trace elements with respect to the local background can be calculated using the following equation:

$$EF = (X/Al)_{\text{sediment}} / (X/Al)_{\text{bg}} \quad (1)$$

where $(X/Al)_{\text{sediment}}$ is the ratio between the element X and Al in the sediment and $(X/Al)_{\text{bg}}$ is the local background ratio. The latter was calculated using the trace element concerned and Al concentrations in the deeper (>25 cm) levels of core C25 (Appendix A). The use of Al normalized EFs instead of trace element concentrations makes it possible to correct for dilution by phases such as silica and carbonates which contain fewer trace elements than clay minerals (Van Der Weijden 2002). EFs are useful to assess trace element contamination in

sediments whether due to natural or anthropogenic processes. According to the classification of Sutherland & C. Tolosa (2000), $EF \leq 3$ indicates absence or minor enrichment, $3 \leq EF \leq 25$ moderate to severe enrichment, and above 25, EF values denote severe to very severe enrichment. In this study, EFs were used to compare contamination caused by trace elements in the marina and in Aigues Mortes Bay, and in the Vidourle river.

The distribution of the enrichment factor in the surface sediments of the marina, Aigues Mortes Bay and the Vidourle river is shown in figure 3.

Cu was not enriched compared to the local background in Aigues Mortes Bay and was only slightly enriched in the Vidourle river ($EF=4$). On the other hand, significant enrichments were measured in the surface sediments of the marina, especially near the boat maintenance area, with a maximum EF value of 212 at site PC21 near the boat maintenance area. Cu contamination consequently originates from within the marina, the maintenance of boats being a major source of Cu.

Zn and Pb generally exhibited low EF values (around 1 for both) in Aigues Mortes Bay and in the Vidourle river. Compared to Cu, Zn and Pb enrichment were generally low (<3) except in the vicinity of the boat maintenance area where enrichments up to 9 for Zn and 6 for Pb were measured at site PC21. Zn contamination can be attributed to AF paint (Singh & Turner 2009), galvanic operations or the use of zinc sacrificial anodes (Bird et al. 1996). Although Pb is a minor component of AF with concentrations lower than 1% by weight (Sandberg et al. 2007), the significant Pb contamination observed in the vicinity of the boat maintenance zone suggests that large quantities of Pb are also released during hull cleaning operations.

As EFs were low (around 1) throughout the study area, indicating that AS played negligible role in harbour activities.

Hg EFs values indicated moderate to severe contamination in Aigues Mortes Bay ($EF=9$) and in the Vidourle river ($EF=26$). In the marina, the highest enrichments were measured at the site located farthest from the entry of the harbour. Severe Hg contamination was measured in the vicinity of the boat maintenance area with an EF of 93 at site PC25 and 184 at site PC21.

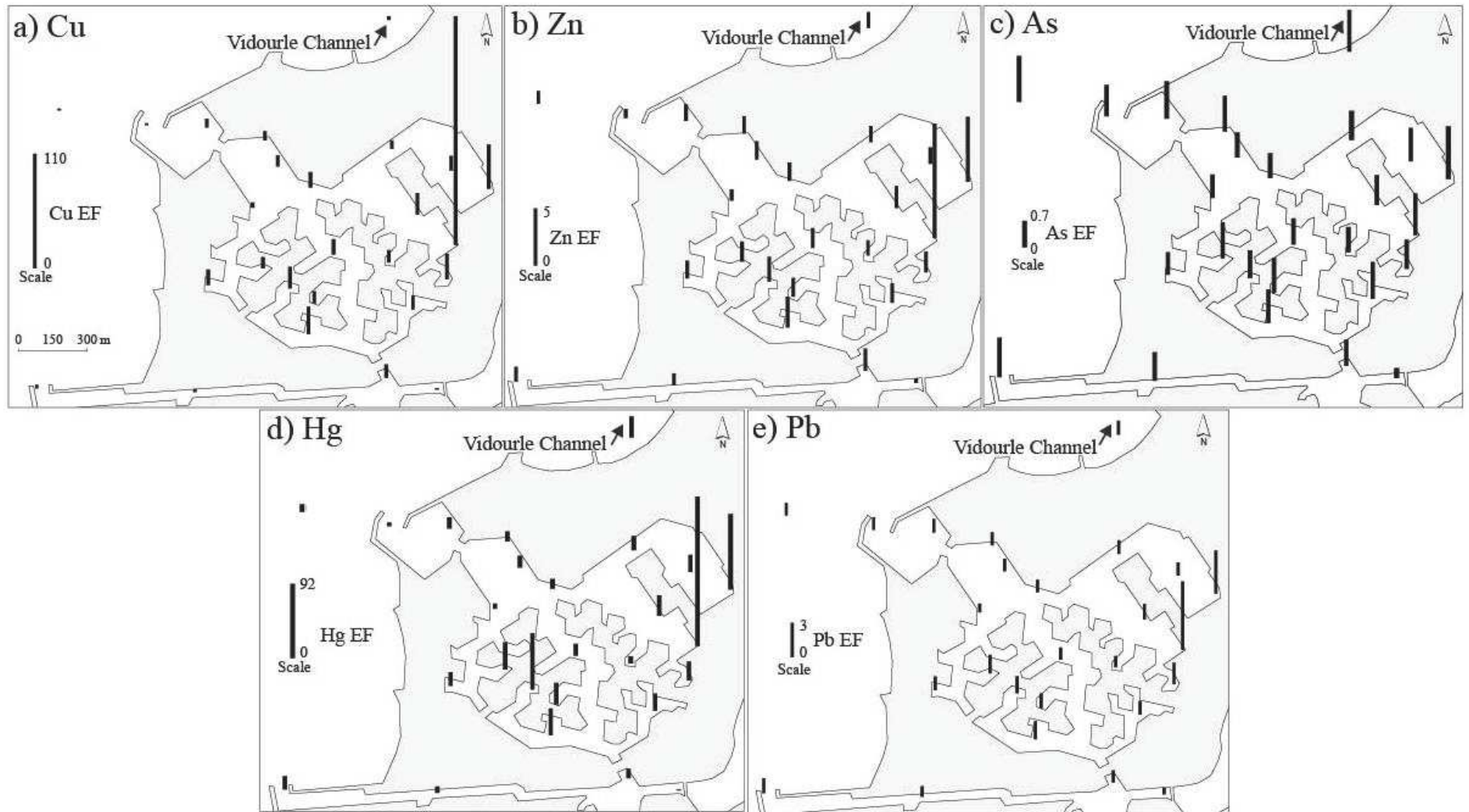


Figure 3: Cu, Zn, As, Hg and Pb enrichment factors (EFs) in surface sediments during the 2009 survey.

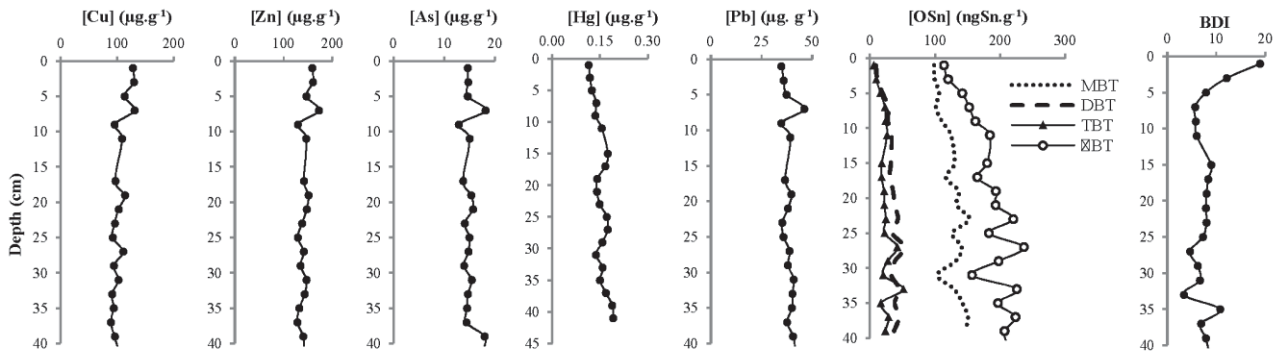
4.2 History of trace element contamination

The homogeneous distribution of metal concentrations in the C8 core reflects the resuspension and erosion processes occurring at this site (Port-Camargue captain, personal communication) and thus cannot be used to trace the history of contamination.

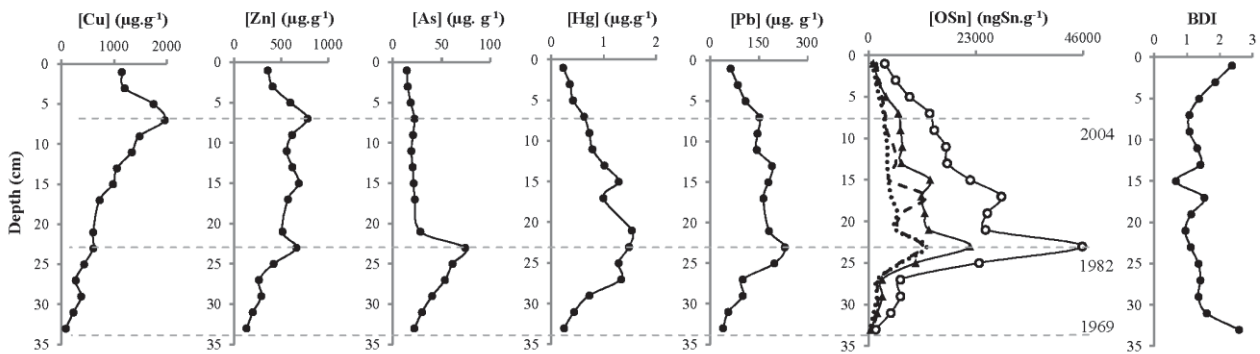
C19 core provided a historical record of contamination of the marina by the trace elements since the beginning of activities in the boat maintenance area in the southern channel in 1969. This activity resulted in a drastic increase in Cu, Zn, As, Hg, Pb and TBT concentrations (Fig.4). The decrease in As, Hg and TBT observed from a depth of around 20 cm is probably due to the ban on their use in AF paints. The use of Hg and As in antifouling paints was banned in the 1960s (Miquel 2001). In 1982 the use of TBT was banned on vessels less than 25 metres in length in France. The concomittant increase in Cu is due to the replacement of TBT, As, and Hg by Cu based biocides in AF paints as well as to an increase in boat maintenance activities. The marked decrease in the concentrations of all trace elements above a depth of 7 cm is related to the introduction of sedimentation tanks for the boat maintenance wastewater in 2004.

Core C25 displayed lower TBT and trace element concentrations than core C19. The distributions of trace elements in the two cores also differed significantly. The differences can be explained by the later inauguration of the northern boat maintenance area compared to the southern zone. The northern channel came into service in 1989, seven years after the partial ban on TBT in France, which explains why the sediments at site C25 did not have high TBT inputs prior to 1982. Nevertheless, the activity in the boat maintenance area resulted in an increase in contamination by this trace element from 1989 until sedimentation tanks were introduced, which dramatically reduced inputs of trace elements.

Core 8 :



Core 19 :



Core 25 :

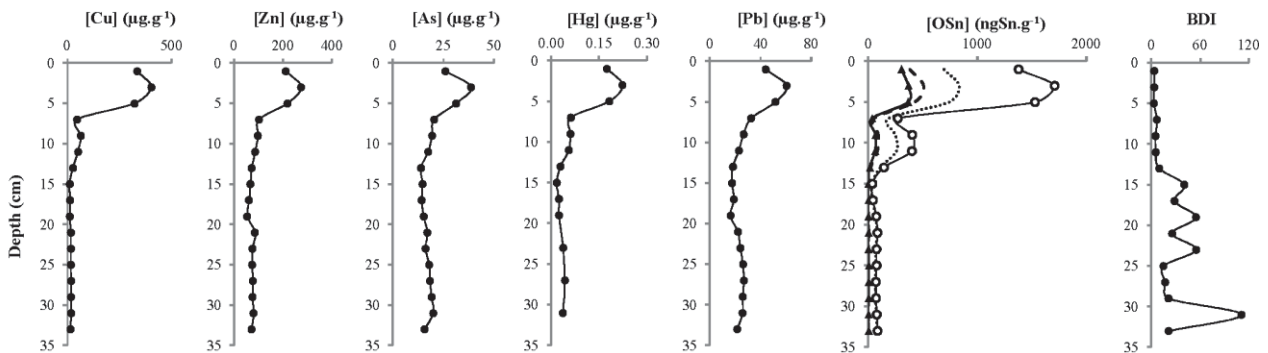


Figure 4: Vertical distribution of Cu, Zn, As, Hg, Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) and tributyltin (OSn ngSn g^{-1}) concentrations in the cored sediments (fraction $<63 \mu\text{m}$) at sites PC8, PC19 and PC25.

4.3 Ongoing TBT contamination

TBT was detected in all the surface sediments sampled in Port-Camargue, suggesting that TBT inputs have continued despite the international ban on TBT based AF paints in 2002. Similar observations made in recreational vessel harbours along the French Mediterranean coast in 2004 by Cassi et al. (2008) were attributed to the use of TBT antifouling paints despite the ban and/or to the use of TBT as a catalyser for polyurethane foam and as a PVC stabilizer.

Butyltins are generally subject to degradation (i.e. debutylation), TBT is progressively degraded into DBT and MBT, resulting in a decrease in toxicity. The degradation rates of TBT depend on several biogeochemical factors: temperature, solar radiation, dissolved organic matter content and microorganism diversity and activity (Maguire 1996; Tessier et al. 2007). Typically, biodegradation by microorganisms (bacteria and algae) is assumed to be responsible for the TBT degradation process in both the water column and in sediment (Maguire & Tkacz 1985; Dubey & Roy 2003).

Diez et al. (2002) proposed a TBT biodegradation index (BDI) calculated by the following equation:

$$\text{BDI} = (\text{MBT} + \text{DBT}) / \text{TBT} \quad (2)$$

The BDI (Table 1 and Appendix A) differed considerably between core C19 and the other cores. In the C19 core, the BDI was around 1 in sediments deeper than 3 cm whereas in the C25 core, the BDI ranged between 5 and 111 in sediments deeper than 7 cm. Intermediate values (3-19) were measured in the C8 core. These differences indicate slower TBT degradation rates at site C19 than at other locations in the marina.

At least two hypotheses could account for this difference. Near boat maintenance areas, TBT is often associated with paint particles (Turner 2010), which could increase its resistance to biodegradation (Unger et al. 1988; Stang et al. 1992). The slower degradation rate at site C19 could also be due to anoxic conditions, as suggested by Batley (1996). These anoxic conditions, evidenced by the degassing of H₂S during sediment cutting, are favoured by the higher concentration of organic carbon compared to other locations and to limited water circulation due to the configuration of the marina. According to Batley (1996), such conditions reduce the TBT degradation rate compared to oxic conditions.

5. Conclusion

This study of trace element and organotin concentrations in the surface sediments of Port-Camargue marina showed that boat maintenance activities are a source of serious Cu, Zn, Pb, Hg and TBT contamination due to their present or past intensive use in AF paints. Surface sediments are still being contaminated by Hg and TBT today even though these compounds

are no longer used in boat paints. In contrast, As, which has also been used in AF paints, was not enriched in surface sediments compared to background values.

The study of sediment cores enabled reconstruction of the history of metal pollution in Port-Camargue marina. Before 1982, boat maintenance activities resulted in the contamination of marina sediments by TBT, Cu, Zn, Hg and Pb. The decrease in the concentration of As, Pb, Hg and TBT and the concomitant increase in Cu in younger sediments are attributed to the ban on the use of As, Pb Hg in the year 1960 and the ban on the use of TBT for small vessels in France in 1982. The recent general decrease in the concentration of trace elements in subsurface sediments is attributed to the introduction of sedimentation tanks for hull cleaning wastewaters in 2004.

This study also highlights the persistence of TBT in the sediments near the boat maintenance zone. Further studies are necessary to better understand the factors (presence of anoxic conditions, stability of TBT in paint particles) that account for the slower biodegradation rates observed near boat maintenance area compared to other locations in the marina.

Acknowledgments

This study is a contribution of the Ecodredge-Med Project, jointly financed by the European Union (Feder Funds), the Region Languedoc-Roussillon and the French State (*Fonds Uniques Interministeriels*). The authors gratefully acknowledge Michel Cavailles, Director of Port-Camargue.

References

- Almeida A, Wagener A, Maia C, Miekeley N (2004) Speciation of organotin compounds in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *Applied Organometallic Chemistry* 18:694-704
- Alzieu C, Sanjuan J, Deltreil JP, Borel M (1986) Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin* 17:494-498
- Bancon-Montigny C, Lespes G, Potin-Gautier M (2001) Optimisation of the storage of natural freshwaters before organotin speciation. *Water Research* 35:224-232
- Barakat AO, Kim M, Qian Y, Wade TL (2001) Butyltin compounds in sediments from the commercial harbor of Alexandria City, Egypt. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20:2744-2748
- Batley G (1996) The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant. Cambridge University Press:139-166
- Berto D, Giani M, Boscolo R, Covelli S, Giovanardi O, Massironi M, Grassia L (2007) Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin* 55:425-35
- Bird P, Comber SDW, Gardner MJ, Ravenscroft JE (1996) Zinc inputs to coastal waters from sacrificial anodes. *The Science of the Total Environment* 181:257-264
- Carlier-Pinasseau C, Astruc a., Lespes G, Astruc M (1996) Determination of butyl- and phenyltin compounds in biological material by gas chromatography-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate. *Journal of Chromatography A* 750:317-325
- Cassi R, Tolosa I, Mora S de (2008) A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin* 56:1943-8
- Ceulemans M (1998) Speciation of organotin in environmental sediment samples. *Talanta* 46:395-405
- Cid A, Herrero C, Torres E, Abalde J (1995) Copper toxicity on the marine microalga *Phaeodactylum Tricornutum*—effects on photosynthesis and related parameters. *Aquatic Toxicology* 31:165-174
- Cooney JJ, Wuertz S (1989) Toxic effects of tin compounds on microorganisms. *Journal of Industrial Microbiology* 4:375-402
- Cossa D, Coquery M, Nakhlé K, Caisse D (2002) Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Editions Quae
- Delucchi F, Tombesi NB, Freije RH, Marcovecchio JE (2007) Butyltin compounds in sediments of the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental monitoring and assessment* 132:445-51
- Der Weijden C. Van (2002) Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Marine Geology* 184:167-187
- Dowson PH, Bubb J., Lester J. (1996) Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. *Estuarine Coastal Shelf Science* 42:551-562
- Dubey SK, Roy U (2003) Review: Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Applied Organometallic Chemistry* 17:3-8

- Díez S, Abalos M, Bayona JM (2002) Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research* 36:905-18
- Etcheber H, Relexans J-C, Beliard M, Weber O, Buscail R, Heussner S (1999) Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 46:2249-2288
- Fent K (1996) Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *The Science of the Total Environment* 185:151-159
- Garg A, Meena RM, Jadhav S, Bhosle NB (2011) Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of India. *Marine Pollution Bulletin* 62:423-31
- Gibbs P., Bryan G. (1986) Reproductive failure in populations of the dog-whelk, *Nucella lapillus*, caused by imposex induced tributyltin from antifouling paints. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 66:767-777
- Hall LW, Anderson RD (1999) A Deterministic Ecological Risk Assessment for Copper in European Saltwater Environments. *Marine Pollution Bulletin* 38:207-218
- Horiguchi T, Hyeon-Seo C, Shiraishi H, Shibata Y, Soma M, Morita M, Shimizu M (1998) Field studies on imposex and organotin accumulation in the rock shell, *Thais clavigera*, from the Seto Inland Sea and the Sanriku region, *Japan*. *The Science of the Total Environment* 214:65-70
- Jones D, Turner A (2010) Bioaccessibility and mobilisation of copper and zinc in estuarine sediment contaminated by antifouling paint particles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87:399-404
- Karlsson J, Ytreberg E, Eklund B (2010) Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution* 158:681-7
- Maguire R (1987) Environmental aspects of tributyltin. *Applied Organometallic Chemistry* 1:475-498
- Maguire R (1996) "The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments." In: Mora S de (ed) Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, UK, p 94-138
- Maguire R (2000) Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin (TBT) in aquatic environments in relation to Canada's Toxic Substances Management Policy. *Water Quality Research Journal Canada* 35:633-679
- Maguire R, Tkacz R (1985) Degradation of the Tri-n-butyltin Species in Water and Sediment from Toronto Harbor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 33:947-953
- Miquel P (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire sur les choix scientifiques et technologiques:366pp
- Mora SJ de, King NG, Miller MC (1989) Tributyltin and total tin in marine sediments: Profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environmental Technology Letters* 10:901-908
- Morel N, Bueter J, Morel F (1978) Copper toxicity to *Skeletonema costatum*. *Journal of Phycology* 14:43-48
- Olsgard F (1999) Effects of Copper Contamination on Recolonisation of Subtidal Marine Soft Sediments - An Experimental Field Study. *Marine Pollution Bulletin* 38:448-462
- Piola RF, Johnston EL (2007) Pollution reduces native diversity and increases invader dominance in marine hard-substrate communities. *Diversity and Distributions* 14:329-342

- Rivera-Duarte I, Rosen G, Lapota D, Chadwick DB, Kear-Padilla L, Zirino A (2005) Copper toxicity to larval stages of three marine invertebrates and copper complexation capacity in San Diego Bay, California. *Environmental Science & Technology* 39:1542-6
- Sandberg J, Odnevall Wallinder I, Leygraf C, Virta M (2007) Release and chemical speciation of copper from anti-fouling paints with different active copper compounds in artificial seawater. *Materials and Corrosion* 58:165-172
- Singh N, Turner A (2009) Trace metals in antifouling paint particles and their heterogeneous contamination of coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 58:559-564
- Smith B. (1981) Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus* = *Ilyanassa obsoleta*. *Journal of Applied Toxicology* 1:141-144
- Stang P, Lee P, Seligman R (1992) Evidence for rapid non-biological degradation of tributyltin in fine-grained sediments. *Environmental Science & Technology* 26:1382-1387
- Stewart C (1996) "The efficacy of legislation in controlling tributyltin in the marine environment." Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press:264-297
- Stewart C, Mora SJ De (1992) Elevated tri(n-butyl)tin concentrations in shellfish and sediments from Suva Harbour, Fiji. *Applied Organometallic Chemistry* 6:507-512
- Stewart C, Mora SJ de (1990) A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment. *Environmental Technology* 11:565-570
- Sutherland R, Tolosa C (2000) Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environmental Pollution* 110:483-95
- Tessier E, Amouroux D, Morin A, Christian L, Thybaud E, Vindimian E, Donard OFX (2007) (Tri)butyltin biotic degradation rates and pathways in different compartments of a freshwater model ecosystem. *The Science of the Total Environment* 388:214-33
- Turner A (2010) Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin* 60:159-171
- Turner A, Barrett M, Brown M (2009) Processing of antifouling paint particles by *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution* 157:215-20
- Turner A, Pollock H, Brown M (2009) Accumulation of Cu and Zn from antifouling paint particles by the marine macroalga, *Ulva lactuca*. *Environmental Pollution* 157:2314-9
- Turner A, Singh N, Millard L (2008) Bioaccessibility and Bioavailability of Cu and Zn in Sediment Contaminated by Antifouling Paint Residues. *Environmental Science & Technology* 42:8740-8746
- Unger MA, MacIntyre WG, Huggett RJ (1988) Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 7:907-915
- Wang X, Hong H, Zhao D, Hong L (2008) Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin* 57:419-24
- Xie ZC, Wong NC, Qian PY, Qiu JW (2005) Responses of polychaete *Hydroides elegans* life stages to copper stress. *Marine Ecology Progress Series* 285:89-96
- Yebera D., Kiil S, Dam-Johansen K (2004) Antifouling technology: past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* 50:75-104.

Chapitre III :

Etude de la distribution des ETM et
des organoétains dans l'eau
interstitielle du sédiment.

Chapitre III : Etude de la distribution des ETM et des organoétains dans l'eau interstitielle du sédiment.

L'étude précédente a démontré une pollution importante des sédiments de Port-Camargue notamment par le Cu et le TBT issus des peintures antifouling. L'objectif de l'étude des eaux interstitielles des sédiments était d'évaluer la mobilité potentielle des éléments traces et organoétains ainsi que les facteurs qui la contrôlent. L'étude de l'eau interstitielle des sédiments a été réalisée à l'aide de capteurs passifs (Peepers). Ce chapitre se compose en deux parties. La première partie présente l'article « Trace element cycling in sediment porewater of a large marina (Port-Camargue, southern France) using a multitracer approach » soumis prochainement. Cet article traite de la dynamique des ETM au sein du sédiment et à l'interface eau/sédiment. Les principaux résultats présentés dans cet article sont la présence d'arrivée d'eau souterraine dans le port, le recyclage du Cu à l'interface eau/sédiment en liaison avec la diagénèse et son immobilisation en profondeur dans la zone d'apparition des sulfures. La deuxième partie du chapitre, présente l'étude sur la dynamique des OSn dans l'eau interstitielle sous forme d'un article: « Partitioning of butyltin compounds in contaminated sediments – In situ and laboratory experiments in oxic and anoxic conditions. » soumis à la revue *Chemosphere*. Cet article montre l'importance des conditions d'oxygénation du sédiment ainsi que l'influence des microorganismes sur la distribution et la dégradation du TBT dans les sédiments.

Partie A : Cycle des éléments traces métalliques dans l'eau interstitielle des sédiments d'un grand port de plaisance (Port-Camargue), utilisation d'une approche multi-traceurs.

Résumé de l'article

Les sédiments de la marina de Port-Camargue présentent de fortes concentrations en Cu et As (Briant et al. 2013). Afin de mieux comprendre la dynamique de ces polluants à l'interface eau/sédiment (IES ou SWI), l'étude a porté sur leur répartition saisonnière dans l'eau interstitielle des sédiments. En plus de SO_4^{2-} et $\Sigma\text{H}_2\text{S}$, les éléments sensibles au redox (Fe, Mn, U, Mo) ont été utilisés pour mieux limiter les conditions d'oxydo-réduction. Les éléments alcalino-terreux et alcalins (Li, Sr, Ba), ont également été mesurés comme traceurs d'advection dans l'eau interstitielle du sédiment. A la fin de l'été (Septembre), les profils de l'eau interstitielle présentent un fort gradient redox dans les 24 premiers centimètres avec la réduction d'oxydes de Fe-Mn à l'IES ainsi que de SO_4^{2-} immédiatement dessous. En hiver (Février), la réduction des oxydes de Fe-Mn se produit encore, mais pas celle de SO_4^{2-} .

Les éléments sensibles au redox indiquent l'apparition de conditions ferreuses et manganeseuses inférieures à 24 cm de profondeur. Ce profil redox inversé ainsi que l'enrichissement en Ba dans les eaux interstitielles suggèrent l'apparition d'une décharge d'eau souterraine (Submarine Groundwater Discharge, SGD). La source de cette arrivée d'eau pourrait être l'aquifère peu profond issu de la formation de dunes de sable sur lesquelles le port de plaisance a été construit. En plus de Ba, l'eau advective est également enrichie en U, Mo et As.

Quelle que soit la saison, le sédiment agit comme un puits de U et Mo. Le Cu est systématiquement rejeté dans la colonne d'eau à l'IES et une fraction est recyclée dans la colonne d'eau. Une autre fraction est immobilisée dans les sédiments où les concentrations dans la phase solide reflète l'augmentation de la pollution en Cu depuis la construction du port il ya 40 ans. La diffusion de As dans la colonne d'eau n'est pas systématiquement observée à l'IES. L'arsenic est apporté par l'eau souterraine et est piégée au niveau le plus profond de la zone de sulfato-réductrice, entraînant des concentrations élevées (74 ug g^{-1}) dans la phase solide.

Deciphering trace element cycling in sediment pore water of a large marina (Port Camargue, southern France) using a multi tracer approach

Nicolas Briant^a, Françoise Elbaz-Poulichet^a, Rémi Freydier^a, Chrystelle Bancon-Montigny^a,
Sophie Delpoux^a

^aLaboratoire HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France.

Keywords

Porewater / Trace elements / Pollution / Redox / Groundwater discharge

Abstract

The sediments of the Port Camargue marina (in the South of France) are strongly polluted by Cu and As (Briant et al., 2013). To better understand the dynamics of these pollutants at the sediment/water interface (SWI), their seasonal distribution in sediment pore water was investigated. In addition to SO_4^{2-} and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$, redox sensitive elements (Fe, Mn, U, Mo) were used to better constrain the redox conditions. Alkaline and alkaline earth elements (Li, Sr, Ba), were also measured as tracers for identifying the origin of the groundwater the advection of which was detected in pore water.

In September, at the end of summer, pore water profiles showed a steep redox gradient in the first 24 cm with the reduction of Fe and Mn oxides at the sediment water interface (SWI) and in SO_4^{2-} immediately below. In February, in winter conditions, the reduction of Mn oxides at the SWI continued but not that of Fe and SO_4^{2-} .

Below a depth of 24 cm, the Fe, Mn, Mo and U profiles and the occurrence of Ba enrichments in pore waters suggest the occurrence of submarine groundwater discharge (SGD), the ultimate source of which could be the shallow aquifer of the sand dune formation in which the marina was built.

Cu is systematically released into solution at the SWI and a fraction is recycled back to the water column. Another fraction is immobilized in the sediments. Groundwater advection

constituted the main source of As in pore water. Although, the release of As at the SWI was not systematically observed the sediments can be source of As for the water column.

1. Introduction

With more than 40% of the coastline urbanized, the Mediterranean coastal waters are submitted to an important human pressure (UNEP/MAP-Plan Bleu, 2009). As a consequence, recent coastal sediments in the Gulf of Lions (southern France) receive high inputs of contaminants as shown by studies of sediment records in the Gulf of Lions (Elbaz-Poulichet et al., 2011; Kawakami et al., 2008). Current pollution of sediments by metals and metalloids (trace elements) is particularly high in marinas and harbors where metal-based antifouling paints are used (Briant et al., 2013; Cassi et al., 2008). Although some studies have reported a decrease in inputs of trace elements to coastal water due to the strengthening of regulations concerning trace element emissions from point sources, diffuse sources still exist. Among them, harbor sediments are still a major reservoir of trace elements that can be remobilized to the water column.

The objectives of this study were to understand the fate of Cu and As in the sediments of a complex and heavily polluted harbor: the Port Camargue marina. This marina, which is the largest pleasure harbor in Europe, was dug around 40 years ago in a pristine sand dune in the Petite Camargue, which forms part of the large Rhône Delta. The marina sediments are heavily contaminated by Cu and As (Briant et al., 2013). Cu is the main biocide used in antifouling paints and Cu concentrations measured in the sediments reached $1\ 500\ \mu\text{g g}^{-1}$ near the boat careenage zones.

To meet these objectives, Cu and As concentrations were determined in the pore water and sediments of the marina. Three surveys of the pore water were carried out corresponding to different bottom water oxygenation conditions (end of summer and winter).

Once trace elements are deposited in sediments, their fate depends to a great extent on redox conditions (Eggleton and Thomas, 2004; Morford and Emerson, 1999). These conditions determine the solubility of the main trace element carrier phases such as Fe-Mn oxides and organic matter (Morford and Emerson, 1999). The concentrations of Fe, Mn, U and Mo have contrasted solubility depending on redox conditions and can therefore be used as tracers of redox conditions in pore waters (eg: Calvert & Pedersen 2007 and references

therein), and were consequently systematically measured. In parallel, sulfur species (SO_4^{2-} and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$) were also determined.

Owing to the complex hydrodynamic of the study area, pore water advection could occur. Advective transport of solutes in pore water can also influence inputs of pollutant as shown for Cu by Montluçon & Sañudo-Wilhelmy (2001). Trace elements such as Li, Sr and Ba were analyzed as additional tracers to identify the exact source of the advected water.

The results of our study improve knowledge of the sources and biogeochemical processes that control trace element cycling in a Mediterranean coastal area that is subject to high pressure from human activities and hopefully contribute to better management of such highly polluted environments.

2. Materials and methods

2.1 Study site

Port Camargue (Fig.1) is the largest European marina with a capacity of five thousand moorings. It is located in Aigues Mortes Bay in the western part of the large Rhône delta. This part of the delta receives the freshwater inputs from the Vidourle and Rhône rivers. It is characterized by permeable quaternary sand dune formations supplied by the Rhône river (Raynal et al., 2010) and depressions filled by river derived poorly permeable clays which form brackish to salty wetlands. Port Camargue was built between 1960 and 1985 and was partially dug in a sand dune formation of the Espiguette. The hydrologic functioning of the hydrosystem (river, wetlands, aquifer) surrounding the marina and hence their exchange of water and material with the sea are controlled almost totally by structures built by humans (dams, channels, irrigation systems, etc.)

The sedimentation rate in the marina is heterogeneous and low (around 1 cm yr^{-1}) according to the bathymetric data provided by the port authorities. The marina has not been dredged since it was built, so its sediments have incorporated around 50 years of polluting trace elements. Briant et al. (2013) reconstructed the history of the pollution of the marina and highlighted heavy pollution of surface (top 20 cm) sediments in relation to their past or present use in antifouling paints. Cu concentrations were particularly high, reaching $1500 \mu\text{g g}^{-1}$ near the boat maintenance area. This high level of pollution inhibits the growth of benthic organisms, hence preventing sediment bioturbation. Sediment resuspension probably occurs but mostly in navigation channels. At our study site, which is located near a dock,

resuspension is limited as indicated by the Cu and tributyl-tin sediment profiles which reflects the history of their use in antifouling paints since the building of the marina.

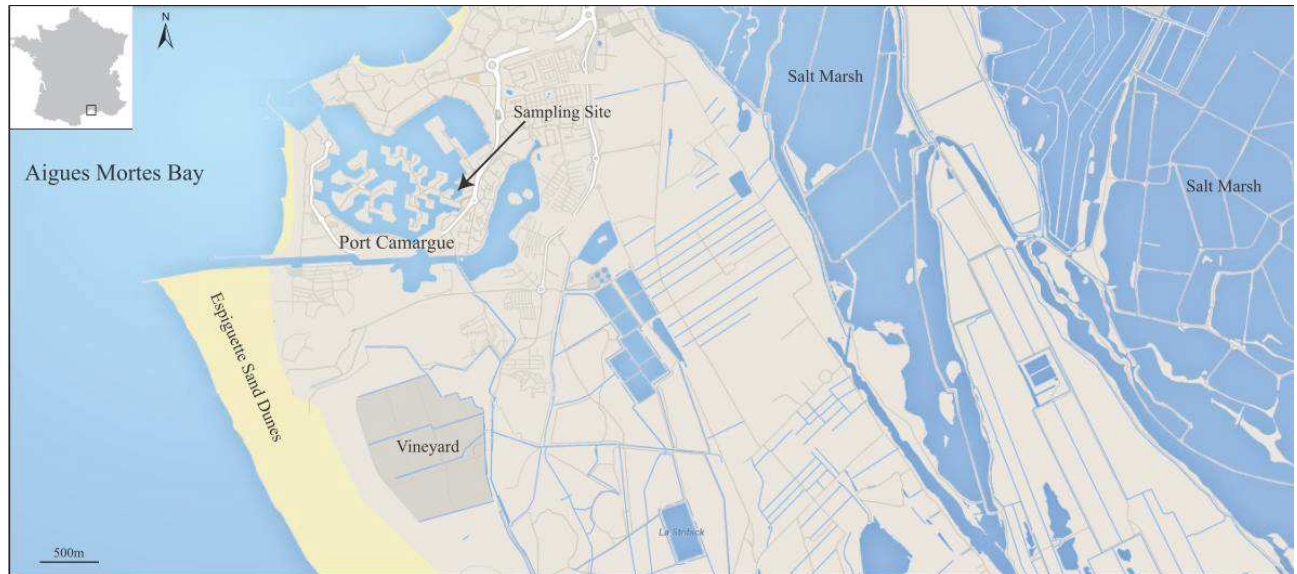


Figure 1 : Map of study site showing the location of sampling site 19.

2.2 Sample collection and treatment

A sediment core was removed at site 19 (Fig.1) using a UWITEC® corer equipped with 40 cm long polycarbonate tubes with a diameter of 8 cm. The core was stored at 4 °C until analysis. Raw sediments were used for granulometry analysis. Sediments destined for POC analysis were freeze dried and then ground in an agate mortar.

Pore water was also sampled at site 19 (Fig.1). Three sampling campaigns were carried out in September 2012, February 2013 and September 2013. The September 2012 and September 2013 surveys corresponded to summer conditions with water temperatures ranging from 19-21 °C, salinity values of around 35 and dissolved oxygen concentrations of 7 mg L⁻¹. In February 2012, in winter conditions, the water temperature was around 10 °C. The salinity values around 30 reflected higher fresh water inputs than in summer. Oxygen values were higher than in September (14 mg L⁻¹) corresponding to slight supersaturation (127%).

Dialysis samplers or peepers were used for the collection of pore water (Hesslin, 1976). These devices are made of a 1.8 cm thick methacrylate casing, and are 65 cm high and 18 cm wide. The design consists of two columns of 50 horizontal cells (4.6 mL) with 1 cm vertical resolution.

Prior to sampling, the peepers were acid cleaned with HCl (Suprapur® 2N, Merck Millipore), then rinsed with deionized water (Milli-Q® Millipore). The dialysis cells were

filled with Milli-Q water and covered with a filtration membrane (0.22 μm , PVDF membrane, Hydrophilic, Durapore®). To prevent pollution, preparation was carried out inside a Class 100, laminar air-flow clean bench cabinet in a clean room. The peepers were stored in Milli-Q water. The presence of oxygen in the dialysis cell when anoxic pore waters are sampled falsifies the results, so the peepers were degassed with nitrogen for two weeks before being placed in the sediments.

The peepers were deployed in duplicate by divers over a period of four weeks, which is the time necessary for full equilibration (Stewart and Malley, 1999; Teasdale, 1995).

After retrieval, the peepers were immediately placed in nitrogen filled polyethylene (PE) bags to prevent oxidation and transported to the laboratory in a container filled with nitrogen.

In the laboratory, the peepers were transferred to a glove box filled with nitrogen and the water contained in the cells was sampled through the dialysis membrane with PE syringes equipped with PP pipette tips.

2.3 *Analysis*

Sediment granulometry was determined immediately on the raw sediments using a Coulter LS 13 320 laser granulometer. The concentration of particulate organic carbon (POC) was determined in the sediment using a LECO analyzer at the EPOC laboratory (University of Bordeaux-CNRS) as described by Etcheber et al. (1999).

In pore water, SO_4^{2-} and hydrogen sulfides ($\Sigma\text{H}_2\text{S}$) were analyzed in February 2013 and September 2013. For SO_4^{2-} , a 200 μL aliquot of pore water was added to a mixed BaCl and gelatin solution to precipitate and maintain the sulfate in suspension. Absorption of the precipitate was measured at 440 nm (Tabatabai, 1974). $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ was measured by the methylene blue method (Spectroquant 14779, Merck®) at 665 nm.

For the analysis of trace elements (Cu, As, Mn, Fe, Mo, U, Li, Sr, Ba) in pore water an ICP-MS, 7700 Series workstation (Agilent Technologies®) was used with In, Sc and Ge as internal standards. The detection limits were 0.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cu, 0.05 $\mu\text{g L}^{-1}$ for As, 0.06 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Mn, 1.02 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Fe, 0.29 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Mo, 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$ for U, 0.78 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Li, 1.13 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Sr and 0.04 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Ba.

The accuracy and the precision of the method were tested using the CASS-5 seawater standard certified by the Canadian National Research Council (CNRC). Measured concentrations for certified elements (Cu, As, Fe, Mn, Mo, U) agreed with recommended values to within $\pm 4\%$.

3. Results

3.1 Sediment physico-chemistry

3.1.1 POC and granulometry

Granulometry data showed that the fine silt and clay fraction (around 15 μm) was predominant in surface sediments (Fig.2). Below a depth of 23 cm, the fine sand fraction (around 250 μm) was predominant. The coarser particles originate from the dunes where Port Camargue was dug, whereas the fine surface particles originate from the Rhône or Vidourle River plumes, the marina acting as a trap for sediments coming from the sea. The highest POC values were observed in the finer particles with a maximum value of 3.45% at a depth of 19 cm (Fig.2). Below 23 cm, the concentrations dropped drastically, the lowest value 0.16% being observed at a depth of 33 cm.

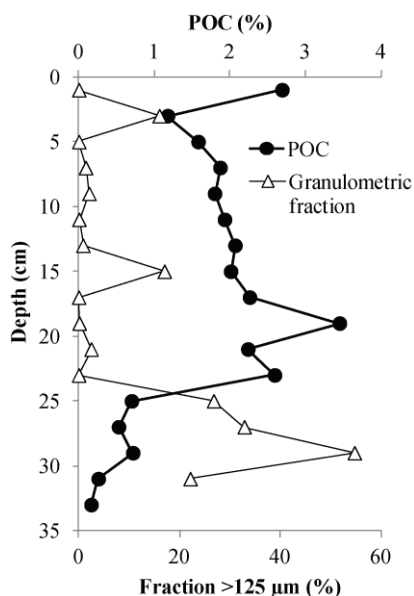


Figure 2: Particulate organic carbon (POC) concentrations and granulometry in the sediment profile at site 19.

3.2 Bottom marina water and porewater

3.2.1 Sulfur species

SO_4^{2-} and sulfide profiles are shown in Fig.3. In February 2013, SO_4^{2-} concentrations decreased slightly from 3.56 mg L^{-1} at the sediment water interface (SWI) to 2.25 mg L^{-1} at a

depth of 30 cm. Sulfides were not detected in the porewater. In September 2013, SO_4^{2-} concentrations decreased from 6.15 mg L^{-1} at 2 cm depth to reach their minimum value (3.55 mg L^{-1}) at a depth of 14 cm. Below, concentrations increased with depth reaching 6.48 mg L^{-1} at the bottom of the profile (depth of 42 cm). During this survey, sulfides concentrations appeared in marina bottom water at 1 cm above the SWI and a broad peak was detected between 1 and 35 cm in depth with a maximum concentration of 18.1 mg L^{-1} at 6 cm depth. Then sulfide decreased with depth, concentrations falling below the limit of detection below a depth of 35 cm.

3.2.2 Redox sensitive elements (Mn, Fe, Mo, U)

Fe and Mn concentrations (Fig.3) were generally low in the bottom water of the marina (less than $55 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ for Fe and $13 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ for Mn) except in September 2012 when concentrations of Fe were $840 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and concentrations of Mn $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

During the September 2012 and 2013 surveys, Fe concentrations in pore water were highest at the sediment water interface (SWI) with concentrations of $4\,600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Below this depth, concentrations first decreased sharply then stabilized at around $56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ until a depth of 28 cm, where they started to increase and reached $1\,700 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ at the bottom of the profile.

In February 2013, the concentrations and patterns of Fe differed from those measured in the two September surveys. Dissolved Fe concentrations were very low (around $28 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) in the bottom water of the marina. In pore water, a small (compared to September) ($400 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) peak concentration was observed at the SWI. The main feature of the Fe distribution was a broad peak between the SWI and a depth of 29 cm with a maximum around $1\,300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ at a depth of 15 cm. Toward the bottom of the profile, concentrations decreased then stabilized around $760 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ at a depth of 30 cm.

In September 2012 and September 2013, the Mn pore water profiles were characterized by a small (around $55 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) peak at the SWI. Concentrations then decreased to reach values $< 11 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ at a depth of 14 cm (in 2012) and at a depth of 24 cm (in 2013). Mn concentrations increased from 14 or 24 cm in depth, respectively in September 2012 and September 2013, to reach a concentration of $290 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ at the bottom of the profile.

In February 2013, the peak Mn concentration at the SWI was low ($33 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) compared to that measured in the September surveys. A moderate increase in Mn concentrations with depth was observed from the SWI down to 22 cm. Below this depth, concentrations increased more rapidly until the bottom of the profile.

In September 2012 and September 2013, Mo concentrations (Fig.3) were around $11 \mu\text{g L}^{-1}$ in the bottom water of the marina, a value typical of oxygenated seawater (Collier, 1985). The Mo pore water profiles were similar in September 2012 and September 2013 with concentrations decreasing from around $10 \mu\text{g L}^{-1}$ at the SWI to around $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ at a depth of 6 cm. From a depth of 24 cm, Mo concentrations increased to reach $8 \mu\text{g L}^{-1}$ at the bottom of the profile.

In February 2013, the concentration of Mo ($12 \mu\text{g L}^{-1}$) in the bottom water of the marina (Fig.3), decreased sharply from the SWI to reach a minimum of $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ at a depth of 4 cm. Concentrations then increased towards the bottom of the profile where they reached $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

In September 2012 and September 2013, concentrations of dissolved U in the bottom water of the marina (Fig.3) ranged between 3.2 and $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$ as expected in oxygenated seawater (Turekian, 1968). U pore water profiles were similar in September 2012 and September 2013 with concentrations decreasing from the SWI to a depth of 5 cm. Below this depth, concentrations only ranged between 0.7 and $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$. These values are significantly lower than those observed in marina bottom water.

In February 2013, there was a peak in the concentration of U ($4.5 \mu\text{g L}^{-1}$) at the SWI, below which pore water concentrations decreased sharply and stabilized at $2.2 \mu\text{g L}^{-1}$ below 4 cm.

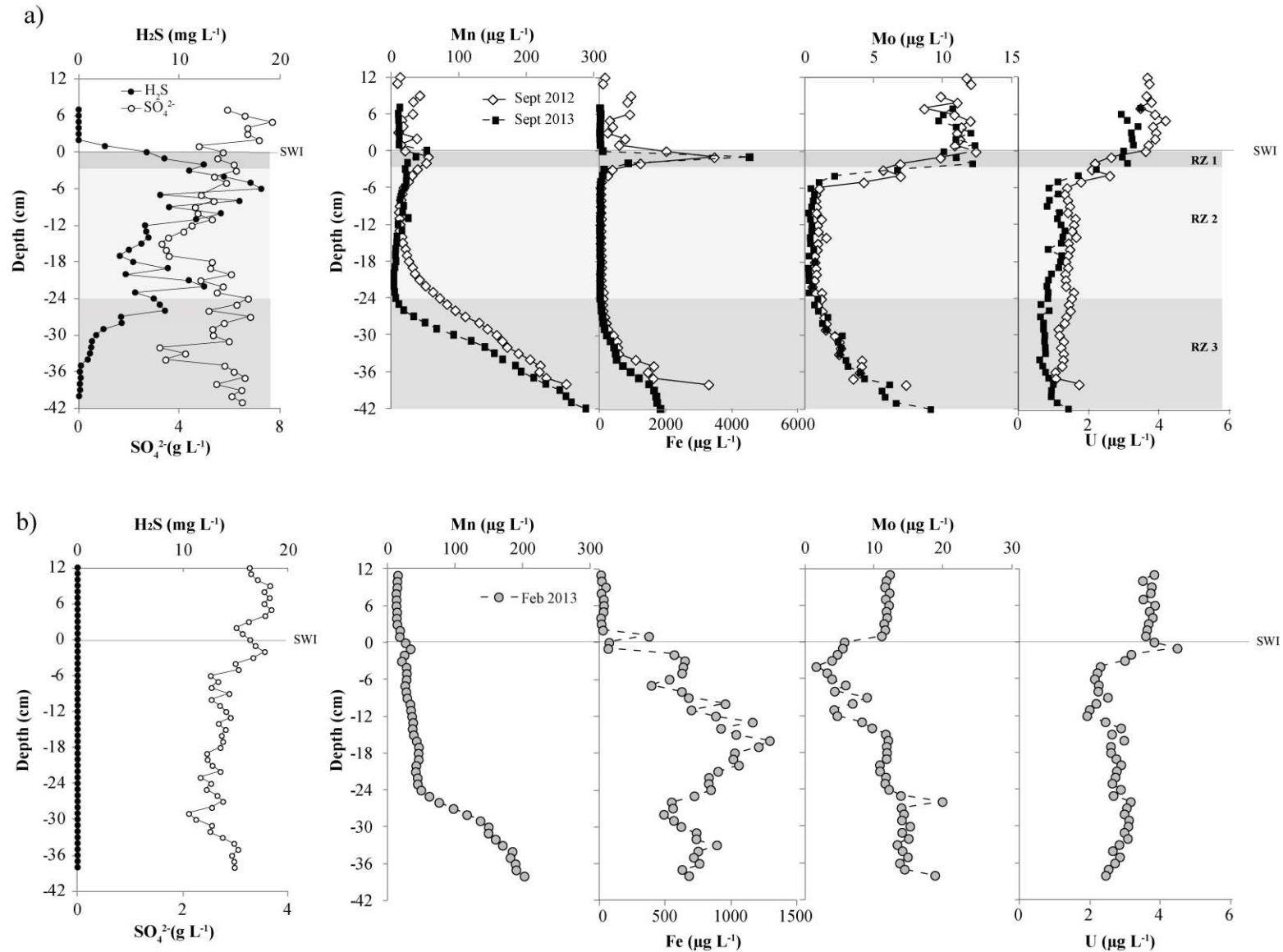


Figure 3: Porewater profiles of redox sensitive elements (Mn, Fe, U and Mo) and $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ and SO_4^{2-} in (a) September 2012 and 2013 and (b) February 2013. The different redox zones (RZ) are explained in the text.

3.2.3 *Alkaline and alkaline-earth elements (Li, Sr and Ba)*

As shown in Fig. 4, Sr and Li concentrations displayed minor variations as a function of depth, location, and season with values around those generally observed in seawater ($150 \mu\text{g L}^{-1}$ and $8000 \mu\text{g L}^{-1}$ for Li and Sr respectively, Turekian 1968).

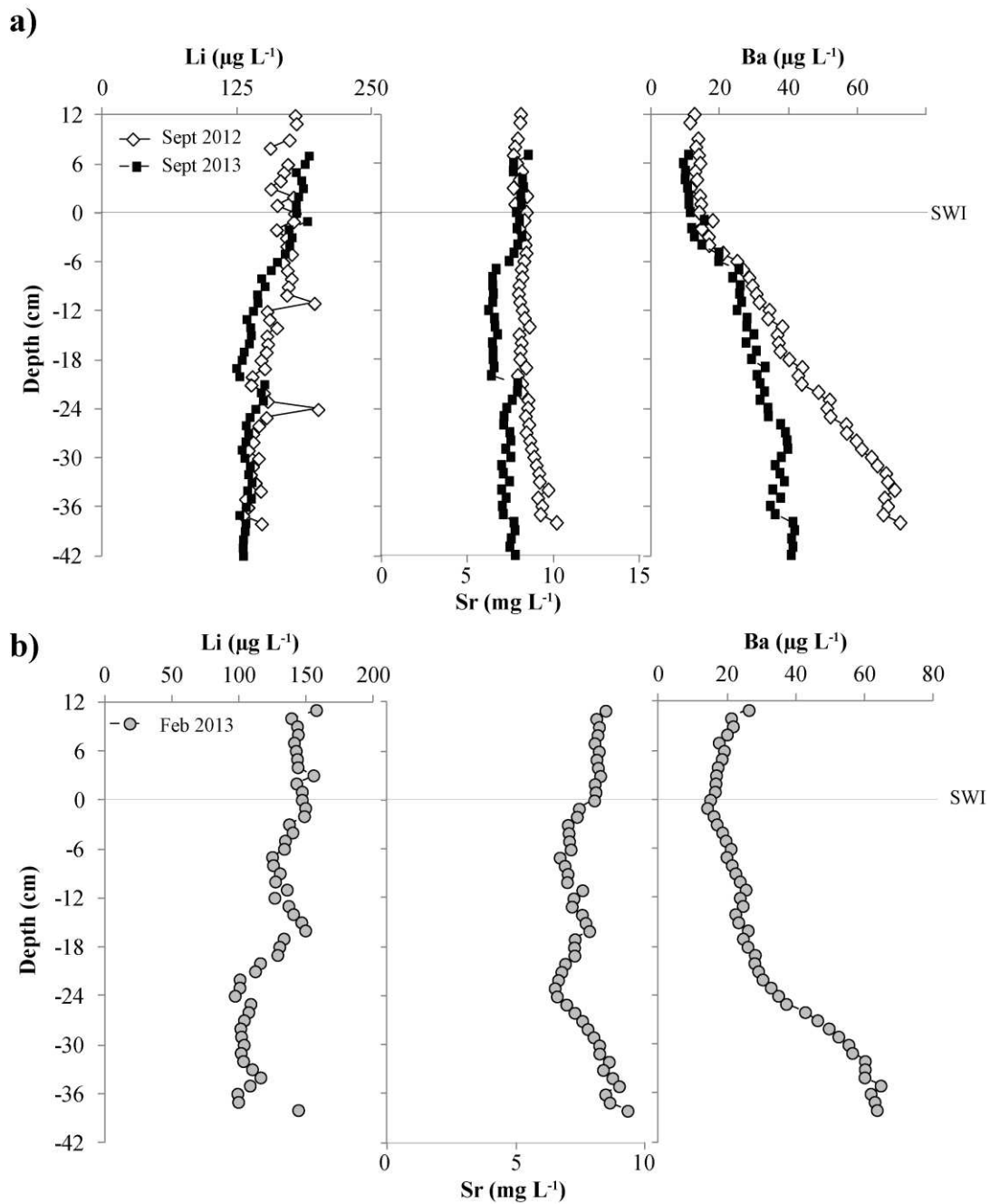


Figure 4: Porewater profiles of alkaline and alkaline earth elements (Li, Sr, Ba) in (a) September 2012 and 2013 and (b) February 2013.

In September 2012 and 2013, Ba concentrations in the bottom water in the Port-Camargue marina (around $10 \mu\text{g L}^{-1}$) were similar to those observed in Mediterranean waters elsewhere (Bernat et al. 1972). In February 2013, they were 2.5 times higher. In porewater Ba concentrations increased markedly from the SWI to the bottom of the profiles. Ba values reached $65 \mu\text{g L}^{-1}$ (6.5 times the seawater value) at a depth of 40 cm in February 2013.

A relation between Li and Ba concentrations is observed, Ba concentrations increasing when Li decrease (Fig.5)

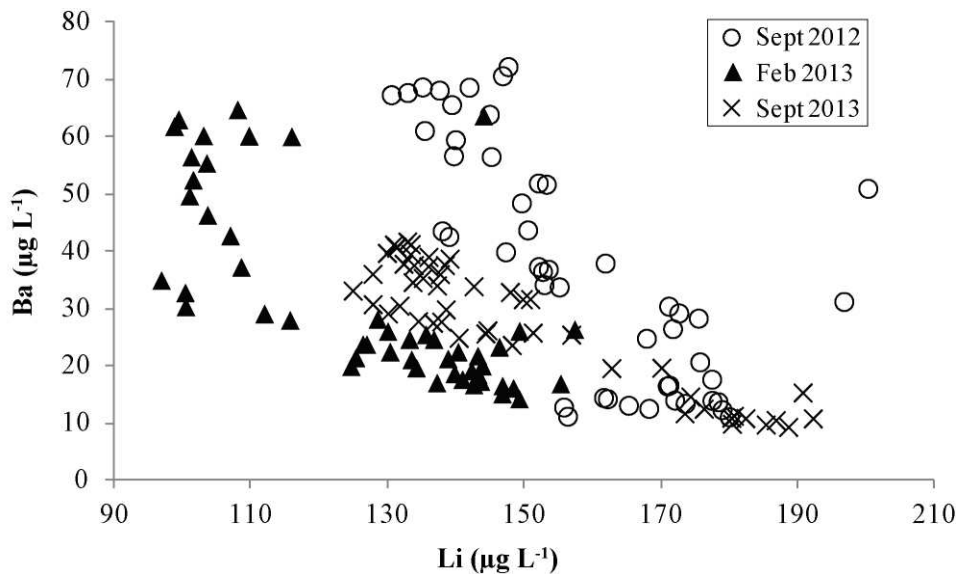


Figure 5: Ba vs Li concentrations in porewater.

3.2.4 Cu and As

Cu concentrations in bottom water of the marina varied considerably (from 7 to $80 \mu\text{g L}^{-1}$) irrespective of the sampling dates (Fig.6). These values are extremely high compared to those generally encountered in coastal waters: $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ in the neighboring Thau lagoon (Kawakami et al., 2008) and $0.22 \mu\text{g L}^{-1}$ in the Gulf of Lions (Morley et al., 1997), and point to significant Cu pollution of water linked to the use of antifouling paints as shown by (Caro et al., 2015). In pore water, the maximum Cu concentration (up to $85 \mu\text{g L}^{-1}$ in February 2013) was observed at the SWI. Concentrations then dropped sharply to values close to detection limits (September 2012; February 2013) or below the detection limit (September 2013).

In the bottom water of the marina, As concentrations were slightly higher in September 2012 and September 2013 (between 3 and $15 \mu\text{g L}^{-1}$) than in February 2013 (around $2 \mu\text{g L}^{-1}$). In pore water, the peak of As systematically detected at the SWI during the September

surveys was absent in February 2013. As concentrations increased with depth from 25 (February 2013) or 35 cm (September 2012 and 2013), the highest concentration was always measured at the bottom of the pore water profile.

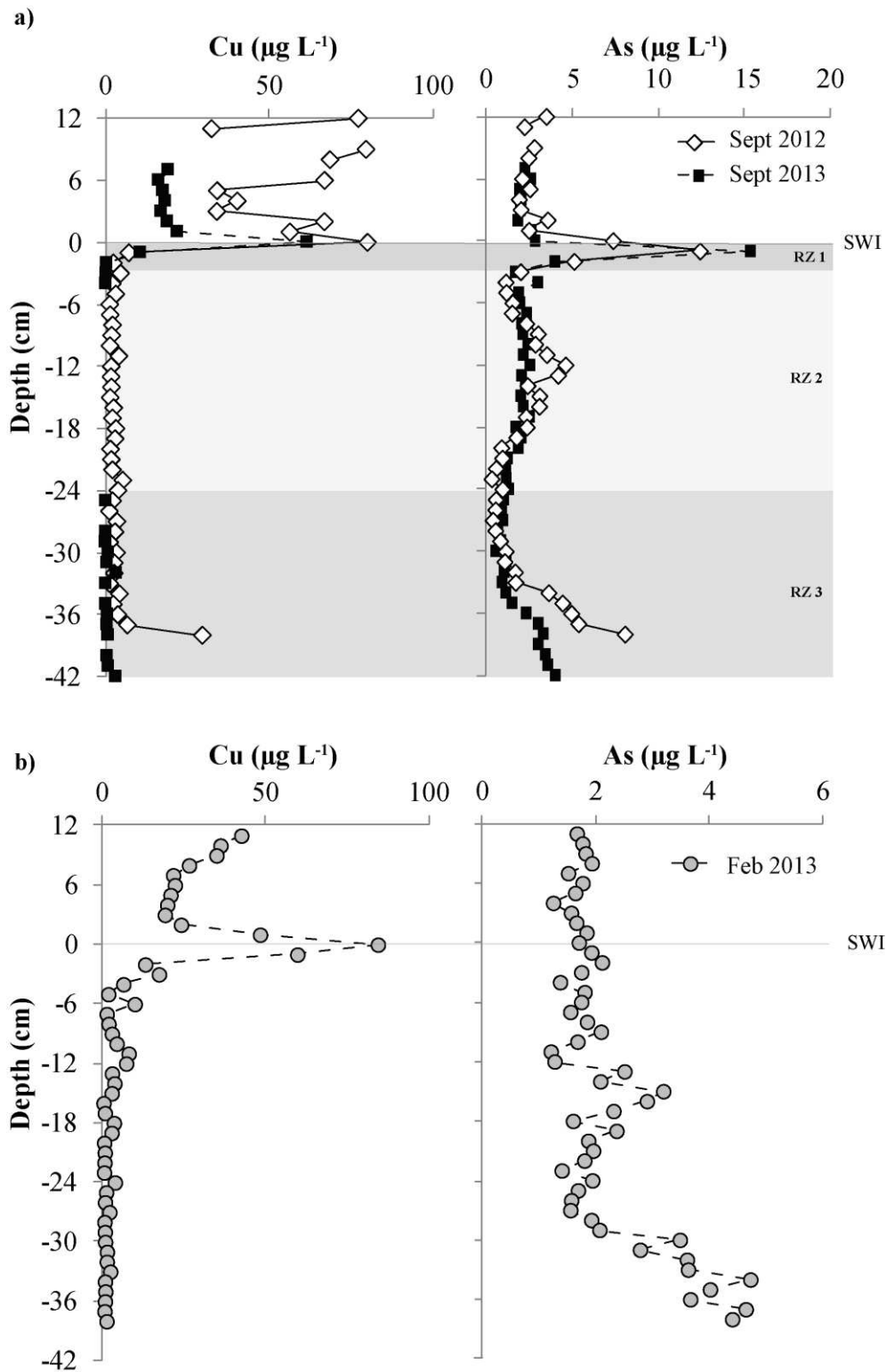


Figure 6: Porewater profiles of Cu and As in (a) September 2012 and 2013 and (b) February 2013.

4. Discussion

4.1 Redox zonation

Organic matter oxidation is the main process controlling redox conditions in sediment pore water. The process is bacterially mediated and follows a sequence of reactions during which the oxidants in solution and in the solid phase are used in the following order: O₂, NO₃⁻, Mn(IV), Fe (III), SO₄²⁻ (Sigg et al., 1992).

At our study site, sediments are relatively rich in organic carbon (1.18% < POC < 3.45%) down to a depth of 24 cm compared to underlying layers where POC values are below 0.72%. In September 2012 and September 2013, the distributions of redox sensitive elements and sulfur species in pore water reflected three distinct redox zones (Fig.3). The two first redox zones located respectively at the SWI and from slightly below the SWI to a depth of 24 cm, include the organic-rich sediment layer and reflect the redox sequence of organic matter oxidation. The third redox zone, below a depth of 24 cm comprises the organic-poor sediment layer and is characterized by less reducing condition than the overlying layer.

In the first redox zone, reduction of Fe-Mn oxides occurred as indicated by the peak concentration of Fe and Mn, evidence for the release of Fe(II) and Mn(II) to pore water.

In the second redox zone, sulfate was reduced as revealed by the presence of sulfides in pore water in September 2013 (Fig.3). Simultaneously, Fe(II) and Mn(II) were removed from solution. Fe was probably precipitated as FeS or FeS₂, as generally observed in sulfidic marine sediments (Boulegue et al., 1982; Burdige, 1993; Huerta-Diaz and Morse, 1992) whereas Mn was more likely adsorbed on calcite (Middelburg et al., 1987). The sharp decrease in Mo also indicated its removal from pore water. This removal is commonly observed in sulfidic pore water (Bertine and Turekian, 1973; Morford et al., 2009; Poulson Brucker et al., 2009; Wang et al., 2011) where Mo co-precipitates with Fe sulfides (Helz et al., 2011, 1996; Zheng et al., 2000). The concomitant marked decrease in U concentrations probably reflects its reduction, which generally takes place at the beginning of the sulfate reduction zone (Klinkhammer & Palmer 1991; Calvert & Pedersen 1993; Cochran et al. 1986) producing U(IV), which is poorly soluble compared to U(VI) as it adsorbs strongly onto particles, or forms UO₂(s) (Anderson, 1982; Anderson et al., 1989; Barnes and Cochran, 1993, 1990).

In the third redox zone, sulfide concentrations strongly decreased with depth and finally disappeared at a depth of 35 cm in September 2013. In parallel the two September surveys, Fe, Mn, and Mo concentrations increased with depth. This pattern suggests a source of Fe, Mn and Mo below the bottom of the pore water profile and their diffusion upwards until the sulfidic zone where they are immobilized.

In February, the redox status of the sediments was different. In contrast to the September surveys, no sulfides were detected in pore water. This was due to the lower water temperatures in February (winter) compared to September (summer), which reduces bacterial activity and the rates of microbiologically mediated reactions involved in organic matter oxidation, and hence consumption of the oxidants.

Between the SWI and a depth of 24 cm, the Fe pore water profile revealed the release of Fe into solution. This may reflect the reduction of Fe-oxides but is more probably due to oxidation of the Fe-sulfides that were formed during the warm season. Such oxidation has been shown to occur in absence of oxygen. FeS oxidation coupled with abiotic Fe oxide reduction has also been demonstrated experimentally (Mortimer et al., 2011). In the Great Marsh (Delaware), Luther III et al. (1992) proposed a mechanism to explain Fe cycling in pore water, which involved the oxidation of soluble and solid sulfides by Fe(III) complexed by organic ligands in anoxic conditions.

In February, like in September, Mn(II) was released into solution at the SWI. Although Mn was slightly more soluble than in September, its profile still reflected Mn removal from pore water between the SWI and a depth of 24 cm, probably by adsorption as was the case during the September surveys. Below 24 cm, Mn concentrations increased with depth, suggesting the occurrence of a Mn-rich source of water in deep pore water in September 2012 and September 2013.

In February, there was a dramatic increase in the solubility of Mo in pore water compared to during the September surveys. Nevertheless, a minimum of Mo concentration was still detected between the SWI and a depth of around 15 cm. In absence of sulfides in pore water, the stable Mo species is the oxyanion MoO_4^{2-} , the adsorption of which increases with a decrease in pH from 8.2 to 7.5 (Bostick et al., 2003; Xu et al., 2006), typical of what is observed between bottom water and pore water in organic-rich sediments. Therefore, the decreased solubility of Mo could be accounted for by its adsorption on sedimentary phases. Below a depth of 15 cm, the concentration of Mo increased markedly with depth. Like in September, this distribution suggests the occurrence of a Mo-enriched source in deep pore water. In February, U displayed generally higher concentrations along the profile than in the

September surveys. Nevertheless, U concentrations also showed removal from water in the first 12 cm of sediment. As the sulfidic conditions required for U reduction were not met in February 2013, this U removal is therefore best explained by U(VI) adsorption on sediments due to the decrease of pH promoted by the redox reactions in the sediments. This adsorption is very sensitive to a slight shift in pH in the range of 7.5 to 8.2 with an increase of 10% in U adsorbed at pH 8.5 to around 90% at pH 7.5 (Barnett et al., 2002, 2000). Like in the September surveys, U concentrations were stable in deep pore water

4.2 Deep pore water advection

Sulfur species and Fe and Mn distribution revealed the occurrence of ferrous and manganous conditions underlying sulfidic conditions in pore water during the September surveys. In addition, whatever the season, deep pore waters (>24 cm depth) were enriched in Ba, Fe, Mn and Mo. These features resemble those observed when submarine groundwater discharge (SGD) occurs (Charette & Sholkovitz 2006). SGD, can have different origins (marine/continental) and different composition (Burnett et al., 2003). Their occurrence necessitates relatively high ($\geq 10^{-12} \text{ m}^2$) permeability of sediments (Huettel et al., 1996). Permeability data were not available but below a depth of 14 cm, the granulometry of Port Camargue sediments increases (Fig.2) with the predominance of fine to coarse sands, the permeability of which could be sufficiently high to allow pore water advection (Janssen et al., 2005).

The Li and Sr concentrations indicate that the deeper (≥ 24 cm depth) pore water is saline. In the study area, the tidal amplitude is low (≤ 0.5 m) but tide induced pressure gradients, which are one of the driving forces promoting SGD of marine origin (Burnett et al., 2006) cannot be excluded. Ba can be released into pore water in suboxic to anoxic diagenetic conditions and the release increases with an increase in organic matter respiration rates (McManus et al., 1998). In the present study, Ba concentrations decreased regularly from the bottom of the profile to the SWI. This observation is not consistent with the hypothesis of Ba regeneration during early diagenesis which would result in an increase in Ba in the pore water immediately under the SWI in the zone of U precipitation (McManus et al., 1998). Li decreased with pore water depth, and the lowest concentrations were measured in February during the wet period, indicating intrusion in deep pore water of slightly less saline water than in subsurface pore water. Altogether, these observations and the inverse relationship between Li and Ba (Fig.5), the latter being enriched in continent derived SGD (Shaw et al., 1998)

suggest another origin than seawater for the advected pore water. The actual source of this SGD could be the shallow aquifer hosted by the permeable sand dune formations surrounding Port Camargue. The top of this aquifer is at around +1.5 m NGF (General Levelling of France). It is characterized by a fresh water lens about 60 cm in depth overlying brackish to saline waters depending on the depth and the distance to the sea (Chabat et al., 2013). It is recharged with rainwater mainly in autumn and winter. However, in order to irrigate an 80 ha vine domain (Fig.1) and to compensate for evapotranspiration, during the warm season the aquifer is artificially recharged with brackish water pumped from a nearby lagoon and introduced into the aquifer through a system of channels where infiltration occurs. The system is designed to maintain the fresh water level in the aquifer sufficiently high to allow optimum soil humidity for vine growth especially in summer. Our results suggests that the terrestrial hydraulic gradients, and the movement of the subterranean fresh water/seawater interface in response to aquifer recharge, could be an important factor driving the occurrence of SGD at the study site

4.3 Cu and As cycling

In September, the peak concentration at the SWI showed that Cu and As are released into solution when their main carrier phases (Fe-Mn oxyhydroxides and organic matter) are solubilized, as commonly observed elsewhere both *in situ* (François, 1988; Gaillard et al., 1986 ; Rigaud et al., 2013) and experimentally (Klinkhammer, 1980; Lapp and Balzer, 1993; Millward et al., 1998; Teasdale et al., 2003 ; Tankere-Muller et al., 2007). Then both elements diffuse upward toward the water column and downward to the sulfidic zone where they are removed probably by incorporation into pyrite as shown by Boulegue et al. (1982), Huerta-Diaz & Morse (1992) and Sullivan & Aller (1996). During the September surveys, the systematic increase in As concentrations with depth below the sulfidic zone, suggests that the advected groundwater constitute a source of As to pore water.

In February, only Cu was released into solution at the SWI. Although sulfide formation does not occur in February, Cu was removed from pore water below the SWI, probably by adsorption. Nevertheless the higher Cu concentrations observed in pore water compared to the September surveys, suggest less efficient removal than in the presence of sulfides.

5. Conclusion

Our analyses of trace elements and sulfur species in the pore water and sediments of the Port Camargue marina allowed us to characterize the seasonal redox conditions in the sediments and the fate of pollutants such as Cu and As that were present at very high concentrations in the sediments (Cu, As) and in the water column (Cu). In September (summer conditions), ferrous and manganous conditions were observed at the SWI. Immediately below the SWI, sulfidic conditions developed, strongly reducing the solubility of redox sensitive elements Fe, Mn, Mo and U and that of pollutants as Cu and As. During winter (February) more oxidizing conditions prevailed and sulfide formation was not observed. Cu, As, Fe, Mn, Mo and U displayed generally higher solubility than in September. Nevertheless removal of Mo, U and Cu continued, which can be attributed to adsorption.

The enrichments in Mn, Fe, Mo and U in deep (>24 cm) pore water reflect the occurrence of groundwater advection. The study of Li, Sr and Ba suggests that the source of this water is the shallow aquifer of the sand dune formation where Port Camargue was dug. This water represents a net source of As in the pore water and sediment.

The study has also shown that the sediment constitutes a source of Cu and of As for the water column of the marina.

Acknowledgements

This study was conducted as part of the Ecodredge-Med project, jointly financed by the European Union (Feder Funds), the Region Languedoc-Roussillon and the French State (*Fonds Uniques Interministeriels*). The authors gratefully acknowledge Michel Cavailles, Director of Port-Camargue, Pascal Bloy and Cédric Garnier and Duc Huy Dang for their helpful advice.

References

- Anderson, R.F., 1982. Concentration, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(7), pp.1293–1299.
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q. & LeHuray, A.P., 1989. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9), pp.2215–2224.
- Barnes, C.E. & Cochran, J.K., 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth and Planetary Science Letters*, 97(1–2), pp.94–101.
- Barnes, C.E. & Cochran, J.K., 1993. Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3), pp.555–569.
- Barnett, M.O. et al., 2000. Adsorption and Transport of Uranium(VI) in Subsurface Media. *Soil Science Society of America Journal*, 64(3), pp.908.
- Barnett, M.O., Jardine, P.M. & Brooks, S.C., 2002. U(VI) Adsorption to Heterogeneous Subsurface Media: Application of a Surface Complexation Model. *Environmental Science & Technology*, 36(5), pp.937–942.
- Bernat, M., Church, T. & Allegre, C.J., 1972. Barium and Strontium concentrations in Pacific and Mediterranean sea water by direct isotope dilution mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 16, pp.75–80.
- Bertine, K.K. & Turekian, K.K., 1973. Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6), pp.1415–1434.
- Bostick, B.C., Fendorf, S. & Helz, G.R., 2003. Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (FeS₂). *Environmental science & technology*, 37(2), pp.285–291.
- Boulegue, J., Lord, C.J. & Church, T., 1982. Sulphur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, pp.453–464.
- Briant, N. et al., 2013. Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): Levels and contamination history. *Marine Pollution Bulletin*.
- Burdige, D.J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews*, 35(3), pp.249–284.
- Burnett, W.C. et al., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1-2), pp.3–33.
- Burnett, W.C. et al., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, 367(2), pp.498–543.
- Calvert, S.E. & Pedersen, T.F., 2007. Elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: in: Interpretation and application. *Paleoceanography*, pp.567–644.
- Calvert, S.E. & Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of recent and anoxic marine sediments: Implication for the geological records. *Marine Geology*, 113, pp.67–88.
- Caro, A. et al., 2015. Contrasted responses of *Ruditapes decussatus* (filter and deposit feeding) and *Loripes lacteus* (symbiotic) exposed to polymetallic contamination (Port-Camargue, France). *Science of the Total Environment*, 505, pp.526–534.
- Cassi, R., Tolosa, I. & de Mora, S., 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin*, 56(11), pp.1943–1948.

- Chabat, L., Delcroix, T. & Poncelet, C., 2013. *Diagnostic du fonctionnement hydrologique du domaine de l'Espiguette*.
- Charette, M. & Sholkovitz, E., 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4), pp.811–826.
- Cochran, J.K. et al., 1986. The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, pp.663–680.
- Collier, R.W., 1985. Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnology & Oceanography*, 30(6), pp.1351–1354.
- Eggleton, J. & Thomas, K. V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7), pp.973–80.
- Elbaz-Poulichet, F. et al., 2011. A 3500-year record of Hg and Pb contamination in a mediterranean sedimentary archive (the Pierre Blanche Lagoon, France). *Environmental Science & Technology*, 45(20), pp.8642–7.
- Etcheber, H. et al., 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(10), pp.2249–2288.
- François, R., 1988. A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet Sediments, British Columbia, Canada. *Marine Geology*, 83(1), pp.285–308.
- Gaillard, J.-F. et al., 1986. Interstitial water chemistry of Villefranche bay sediments: trace metal diagenesis. *Marine Chemistry*, 18, pp.233–247.
- Helz, G.R. et al., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19), pp.3631–3642.
- Helz, G.R. et al., 2011. New model for molybdenum behavior in euxinic waters. *Chemical Geology*, 284(3), pp.323–332.
- Hesslin, R.H., 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology & Oceanography*, 21, pp.912–914.
- Huerta-Diaz, M.A. & Morse, J., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), pp.2681–2702.
- Huettel, M., Ziebis, W. & Forster, S., 1996. Flow-Induced Uptake of Particulate Matter in Permeable Sediments. *Limnology and Oceanography*, 41(2), pp.309–322.
- Janssen, F., Huettel, M. & Witte, U., 2005. Pore-water advection and solute fluxes in permeable marine sediments(II): Benthic respiration at three sandy sites with different permeabilities(German Bight, North Sea). *Limnology and Oceanography*, 50(3), pp.779–792.
- Kawakami, S.K. et al., 2008. Trace-Metal Biogeochemistry in the Mediterranean Thau Lagoon, a Shellfish Farming Area. *Journal of Coastal Research*, 24(3), pp.194–202.
- Klinkhammer, G.P., 1980. Early diagenesis in sediment from the eastern equatorial Pacific. II. Pore water metal results. *Earth and Planetary Science Letters*, 49, pp.81–101.
- Klinkhammer, G.P. & Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), pp.1799–1806.

- Lapp, B. & Balzer, W., 1993. Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(19), pp.4639–4652.
- Luther III, G.W. et al., 1992. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Marine Chemistry*, 40(1–2), pp.81–103.
- McManus, J. et al., 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(21–22), pp.3453–3473.
- Middelburg, J.J., De Lange, G.J. & van Der Weijden, C.H., 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), pp.759–763.
- Millward, G.E., Morris, A.W. & Tappin, A.D., 1998. Trace metals at two sites in the southern North Sea: Results from a sediment resuspension study. *Continental Shelf Research*, 18(11), pp.1381–1400.
- Montluçon, D. & Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2001. Influence of net groundwater discharge on the chemical composition of a coastal environment: Flanders Bay, Long Island, New York. *Environmental science & technology*, 35(3), pp.480–486.
- Morford, J.L. et al., 2009. A model for uranium, rhenium, and molybdenum diagenesis in marine sediments based on results from coastal locations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10), pp.2938–2960.
- Morford, J.L. & Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11), pp.1735–1750.
- Morley, N.H. et al., 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3–4), pp.675–691.
- Mortimer, R.J.G. et al., 2011. Experimental evidence for rapid biotic and abiotic reduction of Fe (III) at low temperatures in salt marsh sediments: a possible mechanism for formation of modern sedimentary siderite concretions. *Sedimentology*, 58(6), pp.1514–1529.
- Poulson Brucker, R.L. et al., 2009. Molybdenum behavior during early diagenesis: Insights from Mo isotopes. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10.
- Raynal, O. et al., 2010. Holocene evolution of a Languedocian lagoonal environment controlled by inherited coastal morphology (northern Gulf of Lions, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 181(2), pp.211–224.
- Rigaud, S. et al., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry*, 31, pp.35–51.
- Shaw, T.J. et al., 1998. The flux of barium to the coastal waters of the southeastern USA: the importance of submarine groundwater discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18), pp.3047–3054.
- Sigg, L., Stumm, W. & Berha, P., 1992. *Chimie des milieux aquatiques*. Paris, Masson.,
- Stewart, A.R. & Malley, D.F., 1999. Effect of metal mixture (Cu, Zn, Pb, and Ni) on cadmium partitioning in littoral sediments and its accumulation by the freshwater macrophyte *Eriocaulon septangulare*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(3), pp.436–447.
- Sullivan, K.A. & Aller, R.C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp.1465–1477.
- Tabatabai, M.A., 1974. A Rapid Method for Determination of Sulfate in Water Samples. *Environmental Letters*, 7(3), pp.237–243.

- Tankere-Muller, S. et al., 2007. Fine scale remobilization of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry*, 106, pp.192–207.
- Teasdale, P. et al., 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(3), pp.475–487.
- Teasdale, P., 1995. Pore water sampling with sediment peepers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14(6), pp.250–256.
- Turekian, K.K., 1968. Oceans, Prentice-Hall. pp120.
- UNEP/MAP-Plan Bleu, 2009. State of the environment and Development in the Mediterranean.
- Wang, D., Aller, R.C. & Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2011. Redox speciation and early diagenetic behavior of dissolved molybdenum in sulfidic muds. *Marine Chemistry*, 125(1), pp.101–107.
- Wersin, P. et al., 1994. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, pp.2829–2843.
- Xu, N., Christodoulatos, C. & Braida, W., 2006. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions. *Chemosphere*, 62(10), pp.1726–1735.
- Zheng, Y. et al., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24), pp.4165–4178.

Partie B : Répartition des composés de butylétain dans l'eau interstitielle de sédiments contaminés - Expériences *in situ* et en laboratoire dans des conditions oxiques et anoxiques.

Résumé de l'article

Dans les environnements fortement contaminés tels que les ports ou les marinas, les sédiments constituent un important puits de composés organostanniques (OSn). La compréhension des processus qui contrôlent la sorption et la dégradation des composés organostanniques dans les sédiments est importante afin d'évaluer l'impact à long terme de cette pollution. Pour cela, les concentrations de tributylétain (TBT), dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT) dans l'eau interstitielle ont été déterminées *in situ* à l'aide d'échantillonneurs passifs de type Peeper. L'utilisation de tels capteurs pour la détermination des concentrations d'organoétains est une première. Des expériences de laboratoire ont également été effectuées afin de comprendre les processus observés *in situ*.

Lors de la première campagne, les OSn sont libérés dans l'eau interstitielle (jusqu'à 70 ngSn L⁻¹ pour le TBT, 222 ngSn L⁻¹ pour le DBT et 302 ngSn L⁻¹ pour le MBT) lorsque les conditions anoxiques sont présentes. Cette hausse des concentrations en TBT a été attribuée à la désorption du TBT en lien avec la minéralisation de la matière organique dans des conditions anoxiques. De plus, sa stabilisation dans l'eau interstitielle par complexation avec des sulfures (TBTS) ainsi qu'une diminution des taux de débutylation dans des conditions anoxiques par rapport à oxique peuvent expliquer les observations. Une seconde étude dans les mêmes conditions sulfurées a montré des différences pouvant être expliquées par des changements dans l'activité microbienne. En effet, la présence en grande quantité de méthylétains (non quantifiés) dans les échantillons de la zone anoxique laisse présager une variation de communauté bactérienne entre la première campagne et la seconde.

Cette étude indique que l'oxygène et la teneur en sulfure sont des facteurs importants pour la désorption et la dégradation des OSn dans les sédiments. En outre, les concentrations en TBT dissous observées à l'interface eau-sédiment impliqueraient une diffusion du TBT dans la colonne d'eau. Ce relargage peut engendrer un impact écotoxicologique à long terme.

Partitioning of butyltin compounds in contaminated sediments – In situ and laboratory experiments in oxic and anoxic conditions.

Nicolas Briant^a, Chrystelle Bancon-Montigny^a, Rémi Freydier^a, Sophie Delpoux^a,
Françoise Elbaz-Poulichet^a

^aLaboratoire HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France.

Keywords

Porewater / Butyltins / Pollution / Anoxic / Peepers

Abstract

Sediments are an important sink for organotin (OT) compounds in heavily contaminated areas such as harbors and marinas. Understanding the processes that control the sorption and degradation of organotin compounds in sediment is needed to assess the long term impact of this type of pollution. The *in-situ* pore water concentrations of tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) were determined in sediments in the biggest European marina for the first time using peeper samplers. Laboratory experiments were performed to understand the processes observed *in situ*. OT compounds were released in the pore water (up to 70 ngSn.L⁻¹ for TBT, 222 ngSn.L⁻¹ for DBT and 302 ngSn.L⁻¹ for MBT) when anoxic conditions were present during the first campaign. This pattern was attributed to TBT desorption related to the mineralization of organic matter in anoxic conditions, its stabilization in pore water through complexation with sulfides and lower debutylation rates in anoxic conditions compared to oxic. A second survey in the same sulfidic conditions revealed differences explained by changes in microbial activity. This study shows that oxygen and sulfide content play an important role in the desorption and degradation of OTs in the sediment. Moreover, the concentrations of TBT measured in pore water at the sediment water interface point to the diffusion of TBT in the overlaying water which could have a long-term ecotoxicological impact.

1. Introduction

Coastal waters are strongly polluted by organotin compounds (OTs) due to the extensive use of antifouling paints containing tributyltin (TBT) between the 1960s and the 2000s (Hoch 2001). In the 1980s, a concentration of less than 2 ng.L⁻¹ of TBT was shown to cause deformities in oysters (Alzieu et al. 1986). This led to restrictions on the use of TBT in France and in several industrialized countries and finally to a ban on its use in 2008 (International Maritime Organization 2001). Despite this ban, it is still present in sediments (Díez et al. 2002; Kim et al. 2011; Briant et al. 2013) and in water (Berto et al. 2007; Garg et al. 2011). Because OTs associate strongly with natural sorbents (Maguire 1987) and because they have a half life of several months to even years (Batley 1996; Dowson et al. 1996; Gadd 2000), they may accumulate in sediments (Díez et al. 2002) and could be a major source of long term pollution particularly of the aquatic environment (Unger et al. 1988).

Understanding the processes that control the sorption and the degradation of organotin compounds in sediments is important to assess the long term impact of past pollution on marine and coastal waters. To date, these processes have mainly been studied in laboratory experiments, which showed that TBT was more sorbed to organic phases than to mineral phases such as aluminosilicates, Fe-oxides or clay (Randall & Weber 1986; Weidenhaupt et al. 1997; Arnold et al. 1998; Berg et al. 2001; Hoch & Schwesig 2004). Previous studies also showed the impact of salinity, pH, the carbon concentration or the age of the sediment on the sorption of TBT (Burton et al. 2006; Bangkedphol et al. 2009). Maximum sorption of TBT in seawater was observed at pH 8. Sorption coefficients decreased with increasing salinity and varied by a factor of 2 over a range of salinity from 0 to 34‰ (Unger et al. 1988). Aging effects may reduce desorption of TBT from the sediment (Burton et al. 2006).

Comparatively few studies have examined the exchanges between pore waters and sediments and the release of TBT to overlying water in situ. Moreover, in these studies different sampling techniques were used to measure the concentrations in situ. Using dialysis tubes filled with hexane to collect sediment pore water, Stuer-Lauridsen & Dahl (1995) detected only DBT in the pore waters of a TBT polluted sediment. Berg et al. (2001) and Burton et al. (2005) used a centrifugation extraction method which makes it possible to combine particulate and dissolved phases but which could affect the equilibrium (Simpson et al. 2005).

Viglino et al. (2004) used a sediment nitrogen-pressurized squeezer to assess contamination in Ha! Ha! Bay (Canada). More recently Point et al. (2007) used a benthic chamber to study exchanges of TBT at the sediment-water interface (SWI) of the Thau lagoon (South of France). The majority of published studies that examined the concentration of OTs or its sorption in the sediment involved analysis of sediment cores. However, in anoxic sediments, the sampling of pore water requires oxygen-free conditions as oxidation of the samples could affect OT partitioning. To prevent such effects, we chose peeper samplers for this study. This passive sampling technique was combined with solid phase micro-extraction (SPME) as a pre-concentration technique before analysis to compensate the small volume of pore water sampled.

To the best of our knowledge, peeper samplers, which have already been used to assess metal pollution in pore water (Hesslin 1976; Teasdale 1995; Mason et al. 1998; Elbaz-Poulichet et al. 2005), have never been used to sample organotin compounds.

The aim of this study was to investigate the behavior of tributyltin (TBT) and its degradation products monobutyltin (MBT) and dibutyltin (DBT) in the sediments of a heavily contaminated Mediterranean harbor using an equilibrium method. The marina of Port Camargue, where TBT contamination in sediment and water has been confirmed (Briant et al. 2013), was selected for this study. Butyltin concentrations and the main physical-chemical parameters (DOC and sulfides) were determined in pore water in the vicinity of the boat maintenance area where high TBT contamination was observed. In parallel, laboratory experiments were conducted to compare the role of oxygen conditions in the release of TBT in the sediment pore water with results obtained in situ. A better understanding of local butyltin partitioning should help predict the impact of future dredging operations.

2. Materials and methods

2.1 Study Area

Port Camargue (South of France – Fig.1), is the biggest European marina with a capacity of five thousand moorings. The marina was built between 1960 and 1985. The characteristics and the pollution of the fraction <63 μm of the sediments are detailed in Briant et al. (2013). That study revealed high metal and organotin pollution near the boat maintenance area. At this site, maximum concentrations of tributyltins ($45,861 \text{ ngSn.g}^{-1}$ for ΣBT and $21,769$

ngSn.g⁻¹ for TBT) were observed at a depth of 23 cm. It was concluded that the distribution of total butyltins (Σ BT) and TBT reveal the history of contamination of the sediments by TBT. In parallel, the persistence of high concentrations (1,028 ngSn.g⁻¹) of TBT in surface sediments was attributed to the continued use of TBT after its ban and/or to other sources than paints, as TBT is also used as a catalyzer for polyurethane foam.

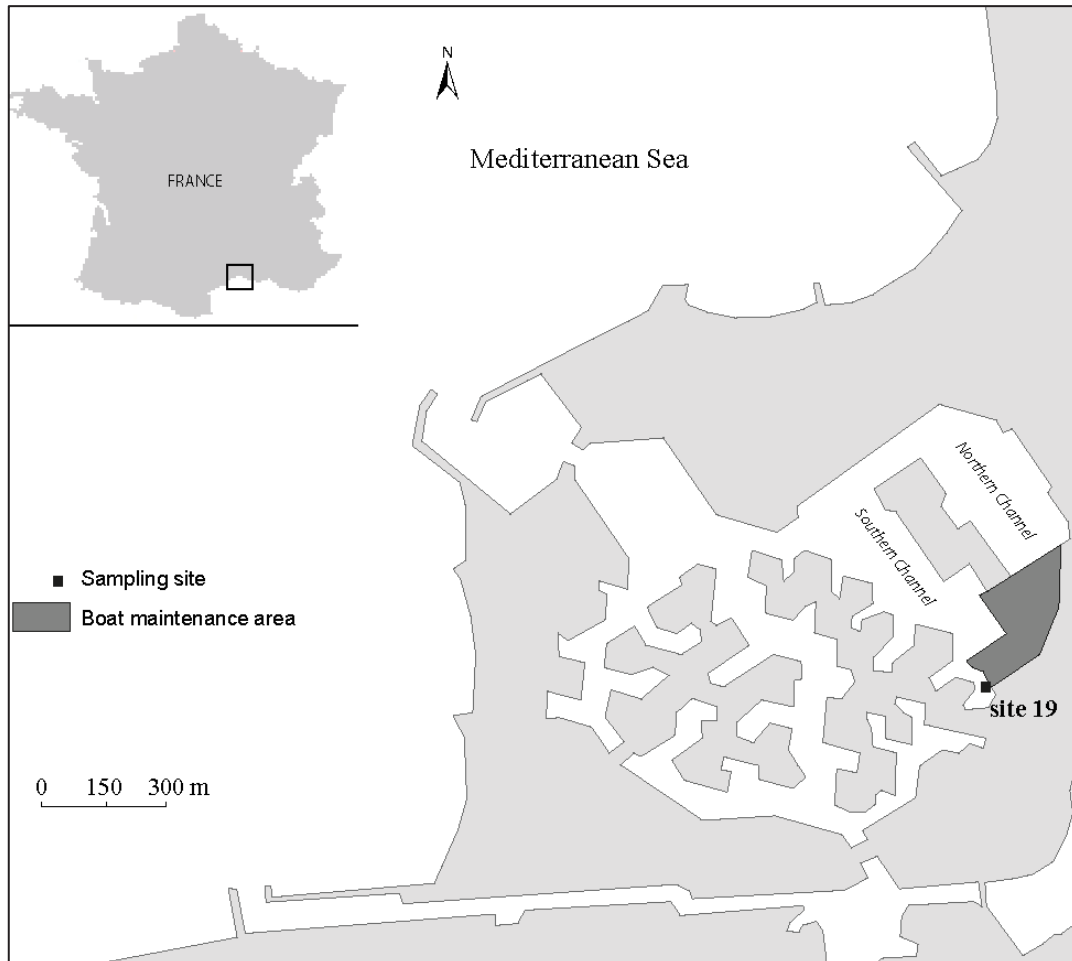


Figure 1: Port-Camargue location map

2.2 Porewater and sediment sampling

Three sampling campaigns were conducted. Between September 9 and October 8, 2012 (Survey 1), between January 10 and February 12, 2013 (Survey 2), and between September 18 and October 16, 2013 (Survey 3) samples of pore water were collected in situ using dialysis peeper samplers (Hesslin 1976). These devices are 65 cm in height, 18 cm in width and are made of 1.8 cm thick methacrylate casing. The design consisted of two columns of 50

horizontal cells (4.6 mL) with 1 cm vertical resolution. The peepers were embedded in the sediment to a depth of 40 cm.

Prior to sampling, the peepers were acid-cleaned with HCl (Merck Suprapur), and then rinsed with Milli-Q® water. The dialysis cells were filled with Milli-Q water and covered with a 0.22 µm Millipore filtration membrane. The peepers were prepared inside a Class 100, laminar air-flow clean bench cabinet in a clean room. They were stored in Milli-Q water and degassed with N₂ for a period of two weeks before sampling. Peepers were deployed in duplicate by divers. Exposure duration was four weeks, one week more than the minimum equilibrium time (Hesslin 1976) to ensure equilibrium between the peepers and the sediment. After retrieval, the peepers were immediately placed in a well-sealed polyethylene (PE) bag filled with N₂ to prevent oxidation and the bags were transported to the laboratory inside a box filled with N₂.

For the laboratory experiments, surface sediments were collected during the Survey 3 at the same sampling site by divers using polycarbonate tubes. The sediments were transported to the laboratory within two hours of collection.

2.3 Laboratory experiments

The behavior of OTs in the sediment was studied in both oxic and anoxic conditions. To this end, freshly collected wet surface sediment was stirred for 24 hours in the dark to obtain a homogeneous sample. Three aliquots were then distributed in glass bottles and stirred under oxygen at room temperature. The water content was just sufficient to maintain the original moisture content of the sediment (around 5 mm above the sediment/water interface). After 24h an aliquot of the sediment was sampled (less than 10% of the total volume) (t₀) using an acid cleaned polypropylene mini-corer, and the pore water was extracted by centrifugation. Butyltin concentrations were measured in the sediment and in the pore water. Sediments were freeze dried, then ground in an agate mortar and stored in the dark at -20 °C until analysis. Pore water was filtered at 0.45 µm, acidified and stored in the dark at 4 °C. Pore water analyses were conducted within 24 hours of collection.

To study the fate of OTs in anoxic conditions, the glass bottles with oxic sediments were placed in a glove box filled with N₂. After 15 days (t₁₅), equilibrium in anoxic conditions were considered to be established and the sediment and the pore water were separated as described above for the oxic experiment.

2.4 *Analytical methods*

2.4.1 *Organic carbon analysis*

Dissolved organic carbon (DOC) was measured in porewater (peeper and lab experiences) using a Shimadzu TOC analyzer (Shimadzu Corporation®). Prior to analysis, the filtrated samples were acidified with one drop of 32% HCl. The concentration of particulate organic carbon (POC) was determined on the total sediment using a LECO analyzer at the EPOC laboratory (University of Bordeaux) for a part and at the PROTEE laboratory (University of Toulon) for another part as described by Etcheber et al. (1999).

2.4.2 *Sulfide analysis*

Total hydrogen sulfide ($\Sigma\text{H}_2\text{S}$) was measured by the methylene blue method (Spectroquant 14779, Merck®) at 665 nm.

2.4.3 *Butyltin analysis*

Sediments were extracted gently to prevent any modification of Sn speciation (Bancon-Montigny et al. 2001) using glacial acetic acid under agitation for one night. Derivatization of organotin compounds on acidic extracts was then performed as described by Carrier-Pinasseau et al. (1996). The organotin species MBT, DBT and TBT were determined using a gas chromatograph (Focus GC – Thermo Fisher Scientific®) coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS X Series II-Thermo Fisher Scientific®). The mass spectrometer was used for time-resolved analysis of ^{117}Sn , ^{118}Sn and ^{120}Sn .

The sediment certified reference material PACS-2, obtained from the National Research Council, Canada (NRC®, Ottawa, Canada) was used to check the accuracy of the method. The recovery of TBT, DBT and MBT were within the 95% confidence interval of the certified values ($700 \pm \text{ngSn.g}^{-1}$, $1100 \pm 135 \text{ ngSn.g}^{-1}$ and $832 \pm 95 \text{ ngSn.g}^{-1}$, for MBT, DBT and TBT respectively).

For pore water analysis, solid-phase micro-extraction (SPME) was used. A mixture containing 1 mL of sample, 19 mL of acetate buffer (0.1 M at pH 5.0), 0.50 mL sodium tetraethyl-borate (NaBEt_4 , 2%, Strem®, France) and 25 μL of TPrT standard solution (used as internal standard) were added into glass amber tubes fitted with a PTFE-silicone septum. The solution

was stirred with a magnetic stir bar for 30 min, and the organotin derived species were sampled from the headspace using a poly-dimethylsiloxane (PDMS) (Bellefonte®, USA) fiber placed in the vortex of the solution. After sampling, the fiber was retracted into the needle of the holder. The SPME fiber was then inserted into the GC injector, where the organotin compounds were thermally desorbed for 1.5 min, allowing complete desorption of all the organotin adsorbed on the fiber (Bancon-Montigny et al. 2002). The limit of detection was in the order of pgSn.L^{-1} for the three species.

3. Results

3.1 DOC and Sulfides

Sulfide concentrations in the peepers were determined in Surveys 2 and 3 (Fig.2). In Survey 2, no sulfides were detected in the pore water. In Survey 3, the concentrations of sulfides in the pore water increased to 18.1 mg.L^{-1} at a depth of 6 cm then decreased down to the detection limit at a depth of 36 cm. Sulfide concentrations are evidence for anoxic conditions of the sediment. During the Survey 2 no anoxic conditions were observed but during the Survey 3 anoxic conditions were observed between 3 and 26 cm depth. Sulfide concentrations were not measured during Survey 1, but a previous study showed that anoxic conditions occurred between 3 and 24 cm depth (Briant et al., *in prep*).

In the Survey 2, the DOC concentration ranged from 3.0 to 6.8 mg.L^{-1} . No trend was observed along the profile except at the Sediment/Water Interface (SWI) where the maximum concentration was measured. In the Survey 3, DOC concentrations were higher than during the Survey 2. The mean concentration was 8.2 mg.L^{-1} with a maximum value of 12.5 mg.L^{-1} at a depth of 21cm.

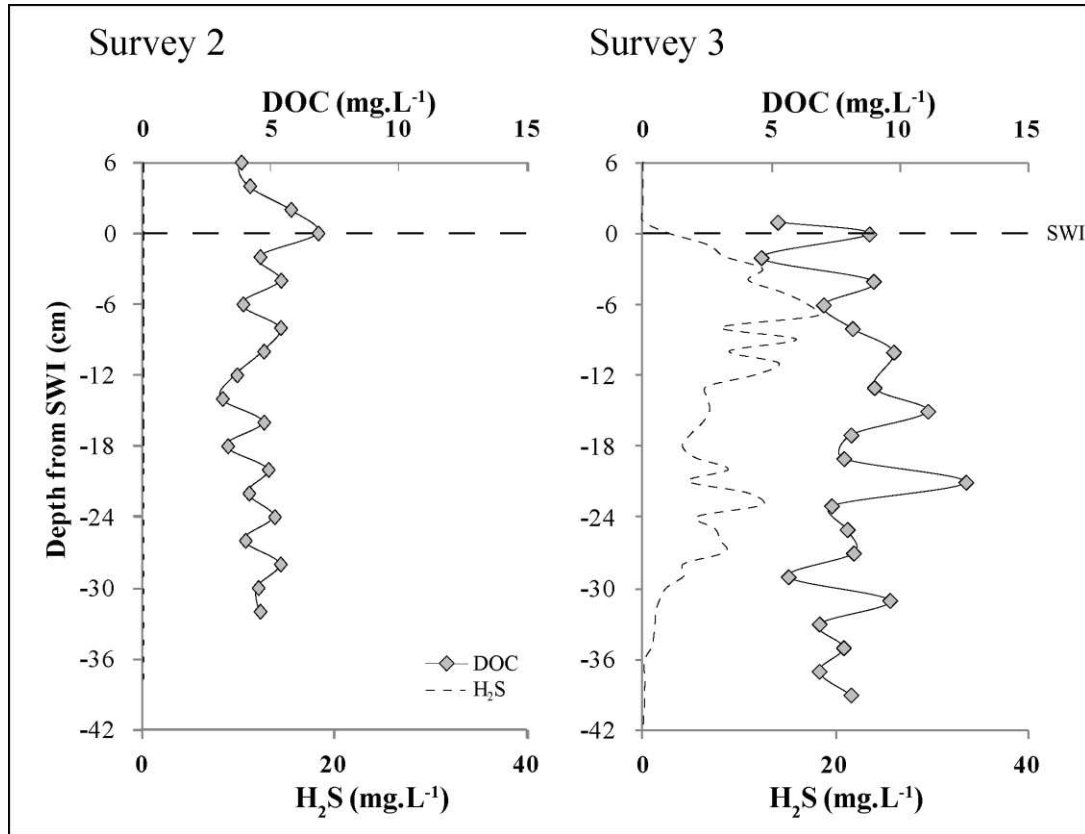


Figure 2 : Dissolved organic carbon (DOC) and sulfide concentrations in the pore water and overlaying water during the Surveys 2 and 3.

3.2 Porewater butyltins concentrations

The profiles of TBT, DBT and MBT concentrations in the pore water are presented in Fig.3. Butyltin concentrations ranged from 0.1 to 69.6 ngSn.L⁻¹ for TBT, 7.7 to 221.7 ngSn.L⁻¹ for DBT, 40.7 to 301.6 ngSn.L⁻¹ for MBT in the three surveys. TBT concentrations exceeded the European coastal water quality norm (0.02 ngTBT+.L⁻¹) (WFD- 2013/39/EU) by a factor ranging from 5 to 3,500. During the Survey 1, TBT concentrations in the pore water were maximum (up to 69.6 ngSn.L⁻¹) in the anoxic part of the sediment between 6 to 24 cm depth. During the Surveys 2 and 3, TBT concentrations were lower than those measured in the Survey 1. The maximum TBT concentrations (40.6 ngSn.L⁻¹ in the Survey 2 and 18.3 ngSn.L⁻¹ in Survey 3) occurred at the SWI (Survey 2) or 3 cm below (Survey 3). In the three surveys the distribution of the concentrations in the pore water was well correlated with the usual decreasing distribution: MBT>DBT>TBT. However, during the Survey 1, TBT concentrations were close to DBT concentrations in the anoxic part of the sediment (6 to 24 cm depth).

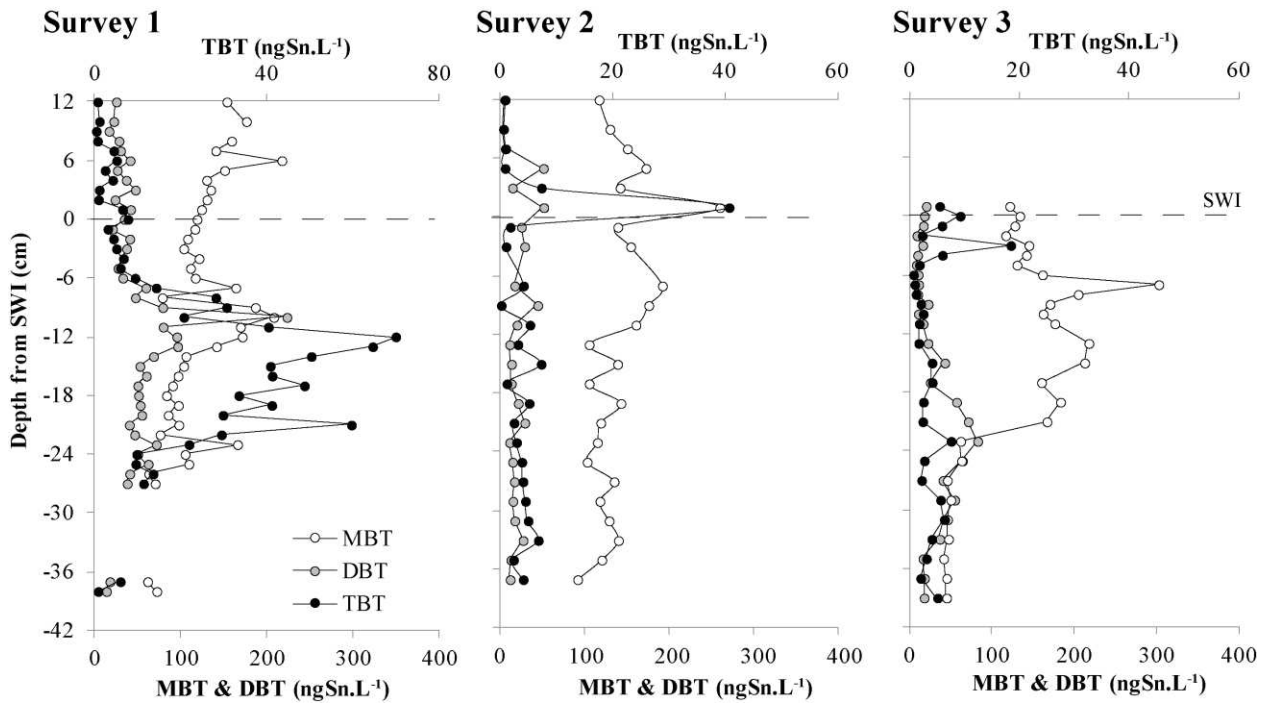


Figure 3: Tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) concentrations in the pore water and overlying water during the three surveys.

3.3 Laboratory Experiment

The results of the laboratory experiments are presented in Table I. At t_0 , the POC of the sediment ($0.53 \pm 0.15\%$) was low and heterogeneous. Concentrations of particulate OTs ($198 \pm 32 \text{ ngSn.g}^{-1}$ for TBT, $908 \pm 167 \text{ ngSn.g}^{-1}$ for DBT and $2179 \pm 635 \text{ ngSn.g}^{-1}$ for MBT) also varied considerably among the three replicates. These variations are probably due to the heterogeneous nature of the sediment, which was raw and not sieved. This made it impossible to measure any variations in sediment composition during the experiment.

Between t_0 and t_{15} , DOC concentrations remained stable at around 9.5 mg.L^{-1} , whereas sulfides appeared in the pore water, reflecting the reduction of sulfate during the anaerobic oxidation of sedimentary organic matter. Σ BTs remained nearly constant in pore water, TBT concentrations increased from $1.7 \pm 0.7 \text{ ngSn.L}^{-1}$ to $32 \pm 22 \text{ ngSn.L}^{-1}$ for TBT, whereas DBT concentrations decreased from $32 \pm 0.2 \text{ ngSn.L}^{-1}$ to $6 \pm 0.02 \text{ ngSn.L}^{-1}$ DBT, and MBT concentrations did not vary significantly.

At the beginning of the experiment the distribution of the different species was similar to that of the sediment: $\text{MBT} > \text{DBT} > \text{TBT}$. At the end of the experiment the order was $\text{MBT} > \text{TBT} > \text{DBT}$.

Table I: Monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), tributyltin (TBT), and Σ BT concentrations in sediment and pore water, dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC) in laboratory experiments. Number of replicates (n=3); σ : Standard deviation.

Sample	Porewater concentrations				DOC (mg L ⁻¹)	Σ H ₂ S (mg L ⁻¹)	Sediment concentrations				POC (%)
	MBT	DBT (ngSn L ⁻¹)	TBT	Σ BTs			MBT	DBT (ngSn.g ⁻¹)	TBT	Σ BTs	
<i>t0</i>	137	32	1.7	174	9.67	-	2179	908	198	3285	0.53
σ	35	0.2	0.7	49	0.7	-	635	166	32	821	0.15
<i>t15</i>	129	6	32	167	9.50	8	1511	658	156	2324	0.37
σ	14	0	22	18	0.7	0.7	96	98	40	139	0.25

4. Discussion

The results of this study revealed no significant variations in monobutyltin (MBT) between anoxic and oxic conditions either *in situ* or in the laboratory experiments. On the contrary, they revealed higher concentrations of tributyltin (TBT) in the pore water in the peeper between 6 and 24 cm depth during the Survey 1 compared to Surveys 2 and 3.

During the Survey 1, strong anoxic conditions were inferred between 6 and 24 cm depth using Mo as proxy for sulfides by Briant et al. (*in prep*). Similarly an increase in dissolved TBT concentrations was observed in the experiments run under anoxic conditions contrasting with oxic conditions. Two processes could account for the maximum TBT concentration observed in this zone.

TBT is strongly associated with polar natural organic matter constituents (Weidenhaupt et al. 1997; Arnold et al. 1998; Berg et al. 2001). The behavior of TBT in anoxic pore water could be linked to mineralization of particulate organic matter (POM). The process, which is driven by microbiological activity, releases high molecular weight organic matter (HMW-OM) in pore water. HMW-OM is further transformed into low molecular weight organic matter during fermentation (Burdige & Gardner 1998; Komada et al. 2013). The TBT associated with particulate OM could be released into pore water during mineralization of OM and stabilized through the formation of very stable and poorly labile tributyltin sulfides (TBTS) (Laughlin et al. 1983).

In addition, anoxic conditions reduce the degradation of TBT into DBT, as shown in several studies (Blunden & Chapman 1982; Dowson et al. 1996; Díez et al. 2002). The higher TBT concentration in the anoxic section of the core we studied might thus also reflect a reduced rate of TBT debutylation (dealkylation processes) and the accumulation of TBT in pore water.

The results of our experiments, which revealed an increase in TBT in pore water during the experiment, corroborate these observations.

Unlike in Survey 1, TBT concentrations did not increase between 5 cm and 28 cm in depth despite the occurrence of anoxic conditions as attested by the presence of sulfides. During the Survey 3, the higher concentrations of MBT in pore water indicated a higher rate of debutylation of TBT than in Survey 1. The presence of methyltin species was also detected in the anoxic zone, even though these species could not be quantified. This suggests that unlike in Survey 1, TBT was degraded in the anoxic zone and formed methylated species in addition to MBT. Indeed, methylation of TBT, which is generally associated with the activity of sulfate reducing bacteria (e.g. *Desulfovibrio sp.*), has been shown to occur in anoxic sediments (Gilmour et al. 1987; Gadd 2000; Hoch 2001; Amouroux et al. 2000; Tessier et al. 2002).

Thus, even though in this study we had no data on microbiological activity, as such activity plays a significant role in TBT degradation, it could account for the different behavior of TBT in Surveys 1 and 3 especially in anoxic conditions. Biological activity is limited by toxic concentrations of OTs as well as other conditions that affect the life of the microorganisms, including light, temperature, and nutrients (Hoch 2001). Variations in the population of microorganism or in the conditions between surveys could explain the behavior of TBT and the presence of methyltin in the Survey 3, especially in anoxic conditions.

In Survey 2, a maximum TBT concentration was observed in the pore water at the SWI, indicating release of TBT at the sediment–water interface. In Survey 3, the TBT peak was observed slightly below the SWI. These observations are consistent with the results of Stang & Seligman (1987) who reported the release of TBT from sediments in Pearl Harbor. The release occurred in the Fe-Mn oxide reduction zone (Briant et al., *in prep*) and is probably also related to the release of TBT during the degradation of sedimentary organic matter.

5. Conclusion

These first OT pore water profiles were characterized by variable distributions. During the Survey 1, TBT concentrations were characterized by a broad maximum in the anoxic (sulfidic) zone. Laboratory tests also showed that anoxic conditions increased the rate of TBT in the pore water. We attribute this pattern to TBT desorption linked to the mineralization of organic matter in anoxic conditions, its stabilization in pore water through complexation with sulfides, and lower debutylation rates in anoxic than in oxic conditions. In Survey 3 when sulfidic conditions also developed in sediments, we also observed the presence of TBT in pore water. Nevertheless, the concentrations of TBT were no higher in the anoxic zone of the profile than in the oxic zone. These differences, which cannot be explained by different physical-chemical conditions in the pore water, are probably linked to changes in microbial activity. This is suggested by the presence of methylated tin species and by the increase in the concentration of MBT in the upper levels of the core, which attest to the presence of microbial communities that promote tin methylation and dealkylation. During the Survey 2 when no sulfate reduction occurred in the sediment, the TBT pore water profile showed a distinct peak concentration at the sediment-water interface which we attribute to aerobic mineralization of organic matter. At the SWI, TBT was clearly released into overlying water and may thus be of long-term ecotoxicological significance.

Finally this study confirms the complexity of OT cycling in coastal zones. Further studies are required to better understand the combined chemical and biological processes that control the desorption, methylation, and dealkylation processes and ultimately the persistence of TBT in coastal sediments.

Acknowledgements

This study was conducted as part of the Ecodredge-Med project, jointly financed by the European Union (Feder Funds), the Region Languedoc-Roussillon and the French State (Fonds Uniques Interministeriels). The authors gratefully acknowledge the PROTEE laboratory (Université de Toulon) and Michel Cavailles, Director of Port-Camargue.

References

- 2013/39/EU, 2013. *Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council.*
- Alzieu, C. et al., 1986. Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin*, 17(11), pp.494–498.
- Amouroux, D., Tessier, E. & Donard, O.F.X., 2000. Volatilization of Organotin Compounds from Estuarine and Coastal Environments. *Environmental Science & Technology*, 34(6), pp.988–995.
- Arnold, C.G. et al., 1998. Association of Triorganotin Compounds with Dissolved Humic Acids. *Environmental Science & Technology*, 32(19), pp.2976–2983.
- Bancon-Montigny, C., Lespes, G. & Potin-Gautier, M., 2001. Optimisation of the storage of natural freshwaters before organotin speciation. *Water Research*, 35(1), pp.224–232.
- Bancon-Montigny, C. et al., 2002. Improvement of Measurement Precision of SPME-GC/MS Determination of Tributyltin Using Isotope Dilution Calibration. *Analytical Chemistry*, 74(21), pp.5606–5613.
- Bangedphol, S. et al., 2009. The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments. *Chemosphere*, 77(10), pp.1326–32.
- Batley, G., 1996. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*. Cambridge University Press, pp.139–166.
- Berg, M. et al., 2001. Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environmental Science & Technology*, 35(15), pp.3151–7.
- Berto, D. et al., 2007. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 55(10-12), pp.425–35.
- Blunden, S.J. & Chapman, A.H., 1982. The environmental degradation of organotin compounds — A review. *Environmental Technology Letters*, 3(1-11), pp.267–272.
- Briant, N. et al., 2013. Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): levels and contamination history. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), pp.78–85.
- Burdige, D.J. & Gardner, K.G., 1998. Molecular weight distribution of dissolved organic carbon in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry*, 62(1-2), pp.45–64.
- Burton, E.D., Phillips, I.R. & Hawker, D.W., 2006. Tributyltin partitioning in sediments: effect of aging. *Chemosphere*, 63(1), pp.73–81.
- Carrier-Pinasseau, C., Lespes, G. & Astruc, M., 1996. Determination of Butyltin and Phenyltin by GC-FPD Following Ethylation by NaBEt₄. *Applied Organometallic Chemistry*, 10(7), pp.505–512.
- Díez, S., Abalos, M. & Bayona, J.M., 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research*, 36(4), pp.905–18.
- Dowson, P.H., Bubb, J. & Lester, J., 1996. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, pp.551–562.
- Elbaz-Poulichet, F. et al., 2005. Sedimentary record of redox-sensitive elements (U, Mn, Mo) in a transitory anoxic basin (the Thau lagoon, France). *Marine Chemistry*, 95(3-4), pp.271–281.

- Etcheber, H. et al., 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(10), pp.2249–2288.
- Gadd, G.M., 2000. Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. *Science of The Total Environment*, 258(1-2), pp.119–127.
- Garg, A. et al., 2011. Distribution of butyltins in the waters and sediments along the coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, 62(2), pp.423–31.
- Gilmour, C., Turtle, J. & Means, J., 1987. Anaerobic Microbial Methylation of Inorganic Tin in Estuarine Sediment Slurries Analysis of Methyltins. *Microbial Ecology*, 14, pp.233–242.
- Hesslin, R.H., 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology & Oceanography*, 21, pp.912–914.
- Hoch, M., 2001. Organotin compounds in the environment : an overview. *Applied Geochemistry*, 16, pp.719–743.
- Hoch, M. & Schwesig, D., 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry*, 19(3), pp.323–334.
- International Maritime Organization, 2001. *International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ship*.
- Kim, N.S. et al., 2011. Three decades of TBT contamination in sediments around a large scale shipyard. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), pp.634–42.
- Komada, T. et al., 2013. Dissolved organic carbon dynamics in anaerobic sediments of the Santa Monica Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 110, pp.253–273.
- Laughlin, R., French, W. & Guard, H.E., 1983. Acute and sublethal toxicity of tributyltin oxide (TBT0) and its putative environmental product, tributyltin sulfide (TBTS) to zoeal mud crabs, *rithropanopeus harrisi*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 20(1), pp.69–79.
- Maguire, R., 1987. Environmental aspects of tributyltin. *Applied Organometallic Chemistry*, 1, pp.475–498.
- Mason, R. et al., 1998. Investigation of Porewater Sampling Methods for Mercury and Methylmercury. *Environmental Science & Technology*, 32(24), pp.4031–4040.
- Point, D. et al., 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72(3), pp.457–471.
- Randall, L. & Weber, J.H., 1986. Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Science of The Total Environment*, 57, pp.191–203.
- Simpson, B.S.L. et al., 2005. *Handbook for Sediment Quality Assessment Quality Assessment*, Centre for Environmental Contaminants Research.
- Stang, P. & Seligman, P., 1987. In Situ Adsorption and Desorption of Butyltin Compounds from Pearl Harbor, Hawaii Sediment. In *OCEANS '87*. IEEE, pp. 1386–1391.
- Stuer-Lauridsen, F. & Dahl, B., 1995. Source Of Organotin At A Marine Water / Sediment Interface - A Field Study. *Chemosphere*, 30(5), pp.831–845.
- Teasdale, P., 1995. Pore water sampling with sediment peepers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14(6), pp.250–256.

Chapitre III : Répartition des composés de butylétain dans l'eau interstitielle

- Tessier, E., Amouroux, D. & Donard, O.F.X., 2002. Volatile organotin compounds (butylmethyltin) in three European estuaries (Gironde, Rhine, Scheldt). *Biogeochemistry*, 59(1-2), pp.161–181.
- Unger, M.A., MacIntyre, W.G. & Huggett, R.J., 1988. Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, pp.907–915.
- Viglino, L., Pelletier, É. & St.-Louis, R., 2004. Highly Persistent Butyltins in Northern Marine sediments: A Long-Term Threat for the Saguenay Fjord (Canada). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(11), p.2673.
- Weidenhaupt, A. et al., 1997. Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 31(9), pp.2603–2609.

Chapitre IV :

Impact du dragage sur les
concentrations métalliques dans la
colonne d'eau- Réponses d'organismes
à la pollution.

Chapitre IV : Impact du dragage sur les concentrations métalliques dans la colonne d'eau- Réponses d'organismes à la pollution.

L'étude de la contamination des sédiments de Port-Camargue (Chapitre II) a mis en évidence une forte contamination des sédiments par les métaux (principalement le Cu et le Zn) et les organoétains (OSn) (Briant et al., 2013). L'étude de la dynamique de ces métaux dans les sédiments lors de la diagénèse a montré que ces sédiments pouvaient constituer une source de pollution pour la colonne d'eau. D'autres processus comme la remise en suspension des sédiments lors d'opérations de dragage sont susceptibles de mobiliser une partie des contaminants présents dans les sédiments vers la colonne d'eau.

L'étude présentée dans ce chapitre a pour objectif d'identifier les effets de perturbations sédimentaires (trafic maritime et opérations de dragage) sur la contamination de la colonne d'eau et d'éventuels effets de cette dernière sur les organismes. Pour cela les variations spatio-temporelles des concentrations dissoutes (totales et labiles) en Cu, Zn et en OSn ont été caractérisées avant et pendant le dragage des sédiments. Les réponses des organismes ont été étudiées en immergeant des cages de deux espèces de bivalves *Ruditapes decussatus* et *Loripes lacteus* qui présentent des modes de nutrition différents. Cette étude menée en collaboration avec Audrey Caro de l'UMR ECOSYM (Montpellier) a fait l'objet d'une publication «Contrasted responses of *Ruditapes decussatus* (filter and deposit feeding) and *Loripes lacteus* (symbiotic) exposed to polymetallic contamination (Port-Camargue, France) » parue dans le journal *Science of the Total Environment*.

Partie A : Impacts du dragage des sédiments sur les concentrations en métaux et organoétains dans la colonne d'eau de Port-Camargue.

1. Introduction

Les activités humaines génèrent une pollution importante des zones portuaires. Parmi les polluants les plus fréquemment rencontrés se trouvent le Cu, le Zn et le Tributylétain (TBT) qui sont (Cu, Zn) ou ont été (TBT) largement utilisés dans les peintures antifouling pour les coques de bateaux (Yebra et al. 2004; Turner 2010; Dafforn et al. 2011).

Les sédiments sont constitués de différentes phases minérales et organiques comme les oxy(hydr)oxydes de Fe-Mn, les particules argileuses, les sulfures, la matière organique, pour lesquelles les métaux, le TBT et ses produits de dégradation, les di et mono-butylétains (DBT et MBT) présentent une forte affinité (Calmano et al. 1996; Huerta-Diaz & Morse 1992; Weidenhaupt et al. 1997; Hoch 2001). Les sédiments constituent donc un réservoir de polluants qui sont susceptibles d'être mobilisés lors de processus de resuspension liés notamment à la navigation ou aux opérations de dragage et de libérer les métaux qui sont associés.

Comme l'ont montré les expérimentations *in vitro* de remise en suspension de sédiments, la remise en solution au début de la resuspension est souvent importante pour les métaux mais les concentrations métalliques en solution diminuent par la suite par coprécipitation avec les oxy(hydr)oxydes fraîchement formés (Calmano et al. 1993; Simpson et al. 1998; Kalnejais et al. 2010; Caetano et al. 2003; Atkinson et al. 2007). Les cinétiques de séquestration varient selon le métal considéré. Les expériences de resuspension (*in vitro*) de sédiments contaminés par le TBT montrent également une augmentation des concentrations dissoutes, suivie d'une diminution par réadsorption sur les particules en suspension (Svavarsson et al. 2001; Pynaert & Speleers 2004).

Les suivis lors de perturbation de la colonne sédimentaire sur site sont relativement moins nombreux que les expériences en laboratoire et, surtout, présentent des résultats contrastés suivant les sites étudiés et les méthodes de dragage utilisées. Les résultats de Cabrita et al. (2014) mettent en évidence une augmentation significative des concentrations métalliques en

solution lors d'opérations de dragage dans le Tage. A l'inverse, d'autres études indiquent peu ou pas d'augmentation des concentrations métalliques en solution (De Groote et al. 1998; van den Berg et al. 2001; Pieters 2002).

En ce qui concerne le TBT, les observations pendant des opérations de dragage du port d'Antwerp, ont montré une hausse des concentrations dissoutes pendant le dragage puis un retour au niveau pré-dragage dès l'arrêt du dragage (Pynaert & Speleers 2004). En revanche, Cheung et al. (2003) n'ont pas détecté d'augmentation significative des concentrations en TBT dissous dans les mêmes conditions dans le port d'Hong Kong.

La libération des métaux lors de la remise en suspension des sédiments présente un risque écotoxicologique potentiel comme l'ont montré des bioessais en laboratoire (Roberts 2012; Lafabrie et al. 2013) et des études de terrain (Cabrita et al. 2014). Ce risque dépend de l'organisme considéré, de son mode de nutrition et surtout de la concentration biodisponible des contaminants. Pour les métaux, il y a un consensus pour considérer que la fraction la plus faiblement liée à la phase particulaire ou celle qui peut être remise en solution lors des processus de resuspension dans la colonne d'eau, comme la fraction liée aux sulfures (fraction AVS = Acid Volatile Sulphides) sont les plus biodisponibles (Roberts, 2012). Au sein de la fraction soluble, la toxicité des métaux est liée à l'activité du métal ionique libre. La toxicité des métaux peut être évaluée en utilisant des modèles comme celui de l'ion libre (Morel 1983) ou le "Biotic Ligand Model" (Di Toro et al. 2001). Ces modèles fonctionnent assez bien dans des systèmes simples mais l'obtention de prédictions précises sur la toxicité des métaux dans les eaux naturelles reste un défi (Unsworth et al. 2006).

De nombreuses techniques opérationnelles ont donc été développées pour évaluer la concentration biodisponible/toxique et parmi elles, la technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT) proposée par Davison & Zhang (1993). Cette technique permet de déterminer quantitativement les concentrations de métaux labiles *in situ*. Les sondes DGT accumulent des métaux dans une résine (Chelex-100) placée à l'arrière d'un hydrogel séparé de la solution par une membrane. La fraction dite labile du métal dissous échantillonné par la DGT comprend des ions libres, tous les complexes inorganiques et une partie des complexes organiques (Tusseau-Vuillemin et al. 2003; Warnken et al. 2008; Twiss et al. 2002). In vitro, il a été démontré que la fraction labile ainsi mesurée constituait une bonne approximation de la fraction biodisponible, notamment en Cu, pour les truites (Luider et al. 2004), certains

crustacés (*Daphnia magna*) (Tusseau-Vuillemin et al. 2004), le périphyton (Meylan et al. 2004) et les moules (Webb & Keough 2002).

A Port-Camargue, l'étude préalable à des opérations de dragage a montré une forte contamination en Cu, Zn, TBT, DBT et MBT des sédiments de Port-Camargue avec des concentrations atteignant $1960 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Cu), $780 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Zn) et $22 \mu\text{gSn.g}^{-1}$ (TBT) près des zones techniques (Briant et al. 2013). Dans ce contexte, l'objectif de la présente étude était d'examiner les impacts du dragage sur les concentrations dissoutes et biodisponibles de Cu et Zn et les concentrations dissoutes d'organoétains (MBT, DBT et TBT). Les données ont été recueillies avant et au cours du projet de dragage expérimental ECODREDGE-MED. Les concentrations en métaux (Cu, Zn) et en butylétains (MBT, DBT et TBT) dissous ont été suivies mensuellement avant dragage sur une période d'un an, et pendant la phase de dragage. Les concentrations biodisponibles en Cu et Zn ont été suivies en parallèle à l'aide de sondes DGT.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Site d'étude

Trois stations (8, 18 et 19) ont été sélectionnées dans le port car elles présentaient des niveaux de contamination des sédiments différents, avec un gradient de contamination croissant de la station 8 à la station 19 (Briant et al. 2013). La station 8 est située près de l'entrée du port, la station 18 à proximité de la station de ravitaillement et la station 19 près de la zone technique n°2 (Figure 1).

Les trois stations sont situées dans les chenaux qui ont été dragués entre janvier 2014 et juin 2014 dans le cadre du projet ECODREDGE-MED. Le type de drague utilisé peut avoir des répercussions sur l'intensité de la remise en suspension (De Groot et al. 1998). Lors de ce projet, la drague était munie d'une tête de coupe à aspiration. Le projet de dragage visait à limiter la quantité de sédiments contaminés mis en décharge et à ne pas rejeter de boues de dragage en mer. Pour cela, le procédé de dragage incluait la séparation de la fraction fine ($<80\mu\text{m}$) des sédiments, qui généralement concentre les polluants, de la fraction silteuse et sableuse. Près des zones techniques, la fraction fine a été mise en décharge car ses concentrations en Cu et TBT dépassaient la norme N2 de rejet en mer pour les sédiments contaminés (convention OSPAR). Ailleurs cette fraction fine a été redéposée dans le fond.

Les suivis systématiques de la turbidité ont montré que la sédimentation se faisait rapidement (quelques heures).

Les opérations de dragage ont débuté le 8 janvier 2014 à proximité de la station 19. Par la suite, ces opérations se sont déplacées vers l'aval du chenal Sud. De mars à avril, le dragage a été réalisé entre la station 8 et la station 18 puis à l'amont du chenal nord. Au mois de juin, le dragage a été réalisé au niveau de la station 18.

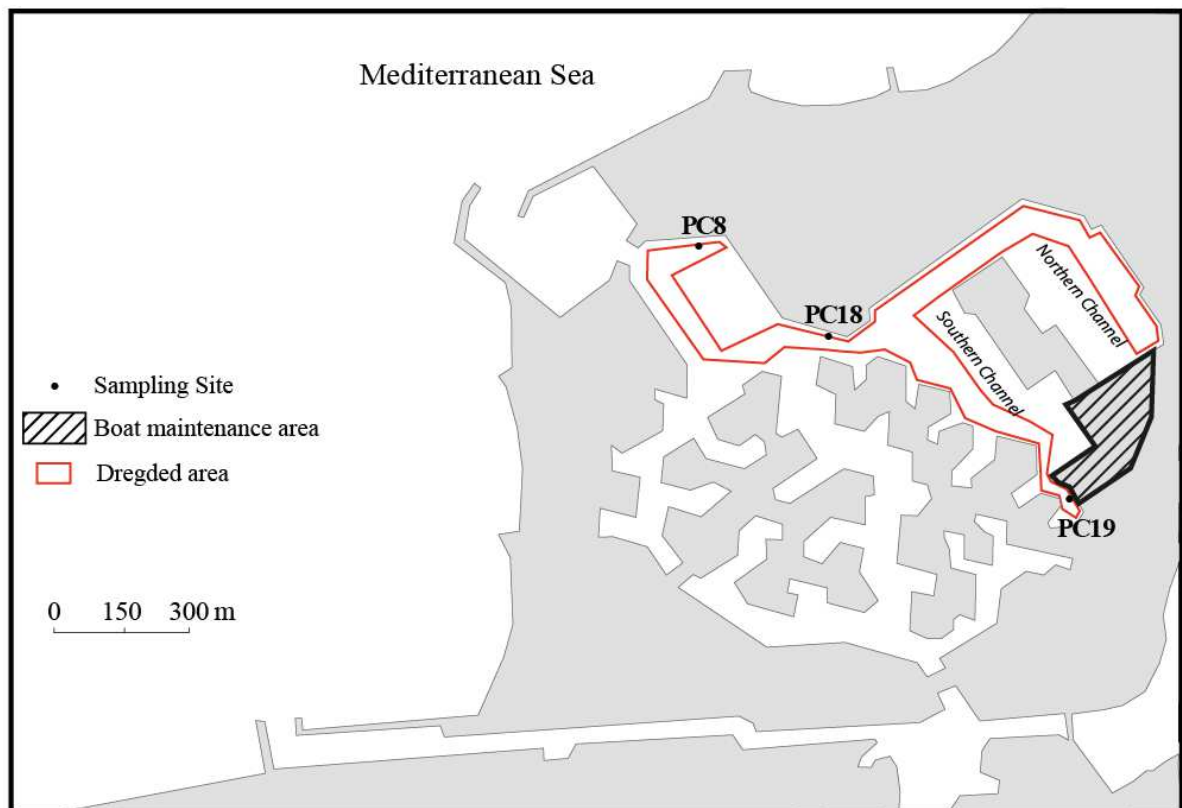


Figure 1 : Localisation des stations de prélèvements et de la zone de dragage.

2.2 Prélèvements et prétraitement des échantillons

La hauteur d'eau moyenne dans le port est de 2.5 m. A chaque station, la colonne d'eau a été échantillonnée à deux profondeurs : 30 cm sous la surface (=S) et à 30 cm au dessus des sédiments (=B). Les suivis ont été réalisés avant dragage entre mars 2012 et février 2013 et de janvier à juillet 2014 pendant la phase de dragage des sédiments avec une fréquence mensuelle.

Les mesures de conductivité, pH, oxygène dissous et température ont été effectuées à chaque campagne et à chaque station à l'aide de sondes multi paramètre HACH®. Les sondes ont été calibrées à chaque utilisation. Les mesures effectuées entre mars et septembre 2012 n'ayant pas montré de différence entre la surface et le fond de la colonne d'eau, les suivis des paramètres physico-chimiques ont été réalisés par la suite au milieu de la colonne d'eau. Il en est de même pendant le dragage.

Un prélèvement d'eau a été effectué systématiquement au début du déploiement des capteurs DGT (T0) et en fin de déploiement de ces capteurs (T48). Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'un préleveur Mercos®.

Tous les contenants pour les prélèvements et le traitement des échantillons ont préalablement été lavés avec du HNO₃ 20% (HNO₃, Pour Analyse, Merck®) pendant un minimum de 24h puis rincés à l'eau MilliQ (Milli-Q, 18.2MΩ/cm).

Les échantillons pour l'analyse des métaux traces ont été filtrés sur le terrain à l'aide de seringues équipées de filtres Millipore® PVDF (0.22 μm). Les échantillons filtrés ont ensuite été acidifiés à 1% avec HNO₃ Merck® Suprapur et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse. Les échantillons pour l'analyse des OSn ont été filtrés au laboratoire moins de 24 h après prélèvement. La filtration a été réalisée sur filtres 0.45μm PVDF, Millipore® et sous hotte à flux laminaire (classe 100).

Les DGT fournies par DGT Research (Lancaster, UK) sont constituées d'une couche de gel de polyacrylamide de 0.4mm à l'arrière de laquelle est placée une résine chélatante (Chelex-100). L'ensemble est placé dans des supports en plastique et séparé de la solution par une membrane de filtration en nitrate de cellulose ayant un diamètre de pore de 0.45 μm (Davison et al. 1994).

La procédure utilisée est similaire à celle décrite par Tusseau-Vuillemin et al. (2007). Lors de la première campagne (mai 2012), les sondes DGT ont été immergées pendant 24, 48 et 72 h à chaque station pour déterminer la durée de déploiement optimale, c'est à dire celle qui permettait la détection d'un maximum de métaux sans saturation de la résine Chelex-100 et sans "fouling" des DGT. Ces essais ont montré que l'accumulation des métaux était une fonction linéaire du temps jusqu'à au moins 72 h. Par la suite, les sondes ont été déployées pendant 48 h afin de limiter le risque potentiel de fluctuation des concentrations en métaux dans la colonne d'eau ainsi que le développement de biofilm sur les DGT. Après récupération,

les DGT ont été rincées à l'eau MilliQ et retournés au laboratoire dans des sacs en plastique scellés. En salle blanche, sous la hotte à flux laminaire, les métaux fixés par la résine Chélex ont été élués dans 2 mL d'une solution à 1 M HNO₃ (Suprapur, Merck®). Les échantillons ont été conservés à 4°C jusqu'à analyse.

2.3 Analyses des métaux

Les analyses des métaux fixés par les DGT (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) ont été réalisées par ICP-MS X Series II (Thermo Fisher Scientific®). Seuls le Cu, le Zn et le Mn ont été accumulés en quantité suffisante sur les DGT pour que leurs concentrations puissent être quantifiées par rapport au blanc DGT. Les concentrations en métaux totaux dissous ont été déterminées par ICP-MS, 7700 Series (Agilent Technologies®) en utilisant une dilution gazeuse ou par ICP-MS ICAP-Q (Agilent Technologies®). L'utilisation d'appareillages différents pour les métaux fixés par les DGT d'une part et les métaux totaux dissous d'autre part a été imposée par la concentration en sel des échantillons qui ne permettait pas l'analyse en direct des métaux totaux dissous avec l'ICP-MS X Series II (Thermo Fisher Scientific®). Dans les deux cas, des standards internes Sc, Ge, In et Bi ont été utilisés pour corriger la dérive instrumentale.

Des échantillons certifiés (CASS-5, SLRS-5, NASS-6 dopé en multi-éléments à 5 µg L⁻¹) du Conseil National de la Recherche Canadien ont été analysés pour s'assurer de la qualité des analyses. Les valeurs mesurées sont en accord avec les valeurs recommandées. Les limites de détection (3 fois l'écart-type sur la mesure du blanc) ont été déterminées au cours de chaque session d'analyse. Elles sont de 0.22 µg L⁻¹ pour Cu, 0.06 µg L⁻¹ pour le Mn et 1.32 µg L⁻¹ pour Zn.

Pour les métaux labiles, des blancs de terrain ont été déterminés avec des sondes DGT transportées sur le terrain, traitées et analysées comme les échantillons. Les analyses ont montré que la contamination était négligeable.

2.4 Calcul des concentrations labiles

La concentration en métaux labiles (C_{DGT}) a été calculée avec l'équation (1) (Davison et al. 1994):

$$C_{DGT} = (M\Delta g)/(tAD), (1)$$

où M est la masse de métal accumulé sur la résine, t le temps d'immersion, Δg l'épaisseur du gel diffusif (0.8 mm), A l'aire d'exposition (3.14 cm^2) et D le coefficient de diffusion du métal dans la solution à la température de l'eau d'immersion.

2.5 Analyse du carbone organique dissous

Le carbone organique dissous (DOC) a été mesuré dans l'eau interstitielle à l'aide un analyseur de carbone organique total (TOC) Shimadzu (Shimadzu Corporation®) au sein d'une part du laboratoire PORTEE (université de Toulon) et d'autre part, du laboratoire HydroSciences Montpellier. Avant les analyses, les échantillons ont été filtrés à $0.45 \mu\text{m}$ et acidifiés au H_3PO_4 .

2.6 Analyse des Organoétains

L'analyse des OSn a été effectuée selon le protocole d'extraction liquide/liquide adapté de (Carlier-Pinasseau et al. 1996). 100 mL d'eau de mer ont été directement introduit dans des réacteurs en verre de 250 ml (Prolabo, France). Le pH a été ajusté en utilisant une solution tampon d'éthanoate de sodium – acide éthanoïque (pH = 4.5-5). L'éthylation a été effectuée en ajoutant 0.5 mL de solution NaBEt_4 (2% dans de l'eau milli-Q). L'extraction liquide/liquide (LLE) a été effectuée en ajoutant 2 mL d'isooctane puis en agitant à l'horizontale sur une table elliptique (420 rpm) pendant 30 min.

Les espèces monobutyl (MBT), dibutyl (DBT) et tributyl-étain (TBT) sont analysées par chromatographie gazeuse (Focus GC – Thermo Fisher®) couplée à un ICP-MS (ICP-MS X Series II – Thermo Fisher Scientific ®). Les isotopes de l'étain mesurés sont le ^{117}Sn , ^{118}Sn et le ^{120}Sn .

3. Résultats

3.1 Variations des paramètres physico-chimiques

Les variations des paramètres d'oxygène dissous, de température, de salinité et du carbone organique dissous (DOC) sont présentées Fig. 2.

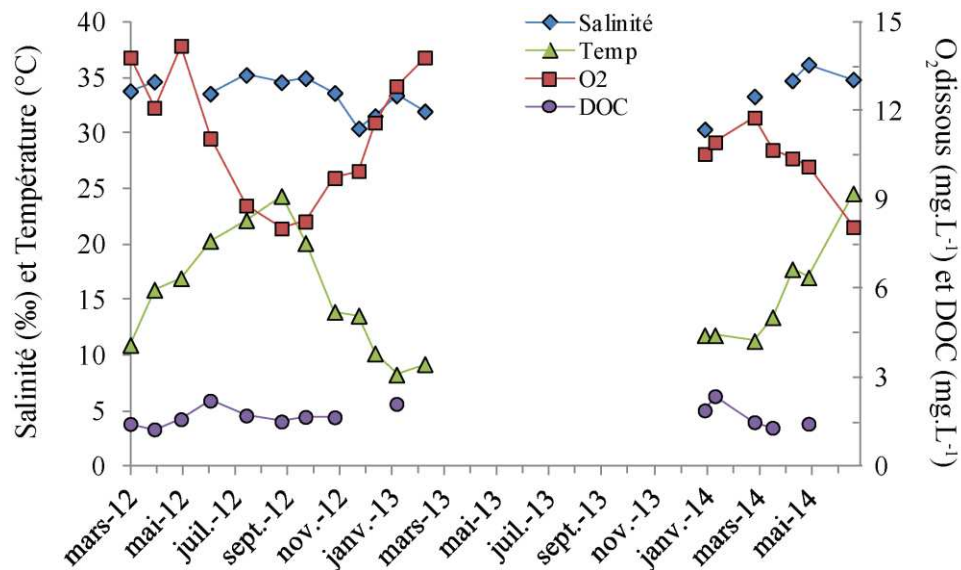


Figure 2 : Evolution du pH, de la température, de l'oxygène dissous et du carbone organique dissous (DOC) pendant la campagne annuelle et pendant le dragage.

La salinité aux stations échantillonnées varie de 30 à 38‰ au cours de l'année en lien avec la saison, avec des minimales en hiver et des maximales en été. La température varie de 7.3 à 25.5°C suivant la saison, tandis que l'évolution de l'oxygène dissous est inverse aux températures avec des concentrations minimales pendant l'été (6.5 mg L⁻¹) et maximales en hiver avec 15.3 mg L⁻¹. Les concentrations en DOC fluctuent de 1.3 à 2.2 mg L⁻¹ au cours du suivi annuel. Les concentrations maximales sont observées au mois de juillet 2012 et janvier 2013. Pendant le dragage, les concentrations varient de 1.3 à 2.4 mg L⁻¹.

3.2 Concentrations métalliques et organométalliques dans la colonne d'eau avant et pendant dragage

Les concentrations moyennes en Cu et Zn dans la colonne d'eau sont nettement au dessus des concentrations dans la Méditerranée et montrent une hétérogénéité spatiale (Fig.3). En effet, dans la Méditerranée, les concentrations en Cu et Zn sont respectivement $\approx 0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $2.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Scoullou and Constantianos, 1996). Un gradient croissant de concentration est visible depuis l'entrée du port (Cu = $7.14 \mu\text{g L}^{-1}$, Zn = $7.81 \mu\text{g L}^{-1}$ et Mn = $6.02 \mu\text{g L}^{-1}$) vers la zone technique (Cu = $16.48 \mu\text{g L}^{-1}$, Zn = $15.28 \mu\text{g L}^{-1}$ et Mn = $8.56 \mu\text{g L}^{-1}$). Par ailleurs, les concentrations de métaux en surface sont toujours légèrement supérieures à celles du fond excepté pour le Mn.

Pendant le dragage, les concentrations moyennes présentent la même augmentation entre la station 8 (entrée du port) et la station 19 (zone technique). Elles sont significativement

inférieures aux concentrations avant dragage pour Cu (test T = -4.54, $p < 0.001$) et Zn (test T = -3.44, $p = 0.001$) mais similaires pour Mn. Les concentrations en Cu mesurées avant et pendant le dragage sont quasi constamment au dessus de la norme de qualité des eaux provisoire (NQEp) fixée à $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Les concentrations de Zn en revanche ne dépassent qu'exceptionnellement la NQEp qui est de $18.8 \mu\text{g L}^{-1}$.

Les variations temporelles des concentrations en Cu, Zn et Mn dissous sont présentées Fig.4. Les concentrations en Cu dissous à la surface varient de 4.1 à $50.2 \mu\text{g L}^{-1}$ avec de fortes disparités d'une campagne à l'autre. En profondeur, les concentrations en Cu dissous (3.8 à $23.5 \mu\text{g L}^{-1}$) montrent également de fortes variations inter-campagnes. Les concentrations pendant le dragage ne dépassent pas les concentrations obtenues avant dragage ($4.6 \mu\text{g L}^{-1}$ à $20.7 \mu\text{g L}^{-1}$ en surface et $1.9 \mu\text{g L}^{-1}$ à $12.9 \mu\text{g L}^{-1}$ en profondeur). Le Zn dissous se comporte comme le Cu dissous avec une forte variabilité inter-campagne sans tendance saisonnière marquée. La gamme de concentrations avant dragage est de 5.8 à $29.0 \mu\text{g L}^{-1}$ en surface et de 3.7 à $22.6 \mu\text{g L}^{-1}$ en profondeur. Pendant le dragage, les concentrations sont équivalentes aux valeurs mesurées avant dragage (4.7 à $25.2 \mu\text{g L}^{-1}$ en surface et de 2.9 à $15.7 \mu\text{g L}^{-1}$ en profondeur). Les concentrations de Mn avant dragage présentent une légère tendance saisonnière avec des concentrations plus élevées en été aussi bien en surface qu'en profondeur (entre 10 et $20 \mu\text{g L}^{-1}$) contre $\sim 5 \mu\text{g L}^{-1}$ en hiver aux trois stations. Toutefois, des pics de concentrations jusqu'à $21 \mu\text{g L}^{-1}$ en mars 2012 peuvent être observés en surface et en profondeur. Comme pour Cu et Zn, les variations de concentrations en Mn ne traduisent pas d'effet du dragage.

Les concentrations moyennes en MBT, DBT et TBT à chaque station lors des campagnes avant et pendant le dragage sont présentées dans la Figure 5. Pour toutes les campagnes le DBT est l'espèce prédominante avec des concentrations deux à trois fois supérieures à celle du TBT et du MBT. Comme pour Cu et Zn, on observe un gradient croissant de concentration depuis l'entrée du port jusqu'à la zone technique. Les concentrations moyennes en TBT dissous varient avant le dragage de 0.18 ngSn L^{-1} à 2.20 ngSn L^{-1} puis de 0.55 ngSn L^{-1} à 2.32 ngSn L^{-1} pendant le dragage. Les tests statistiques n'indiquent pas de différence significative (test T=-0.234 ; $p = 0.870$) entre les concentrations avant et pendant dragage.

La NQE (0.08 ngSn L^{-1} pour le TBT) est dépassée aux trois stations étudiées en surface et en profondeur avant et pendant le dragage.

Les variations temporelles des concentrations en OSn dans la phase dissoute (Figure 5) ne montrent pas de variations saisonnières mais une forte variabilité inter-campagne est observée. Les concentrations maximales sont de 10.8 ngSn L⁻¹ pour le TBT, 42.7 ngSn L⁻¹ pour le DBT et 9.8 ngSn L⁻¹ pour le MBT. Les trois espèces ne présentent pas les mêmes profils de concentrations. Les concentrations pendant le dragage restent dans les mêmes gammes de variation qu'avant dragage excepté à la station 8 où un pic de concentration à 12.8 ngSn L⁻¹ (MBT), 7.2 ngSn L⁻¹ (DBT) et 1.2 ngSn L⁻¹ (TBT) important comparé aux concentrations avant dragage a été observé en surface le 24 mars 2014 alors que les opérations de dragage se déroulaient à proximité.

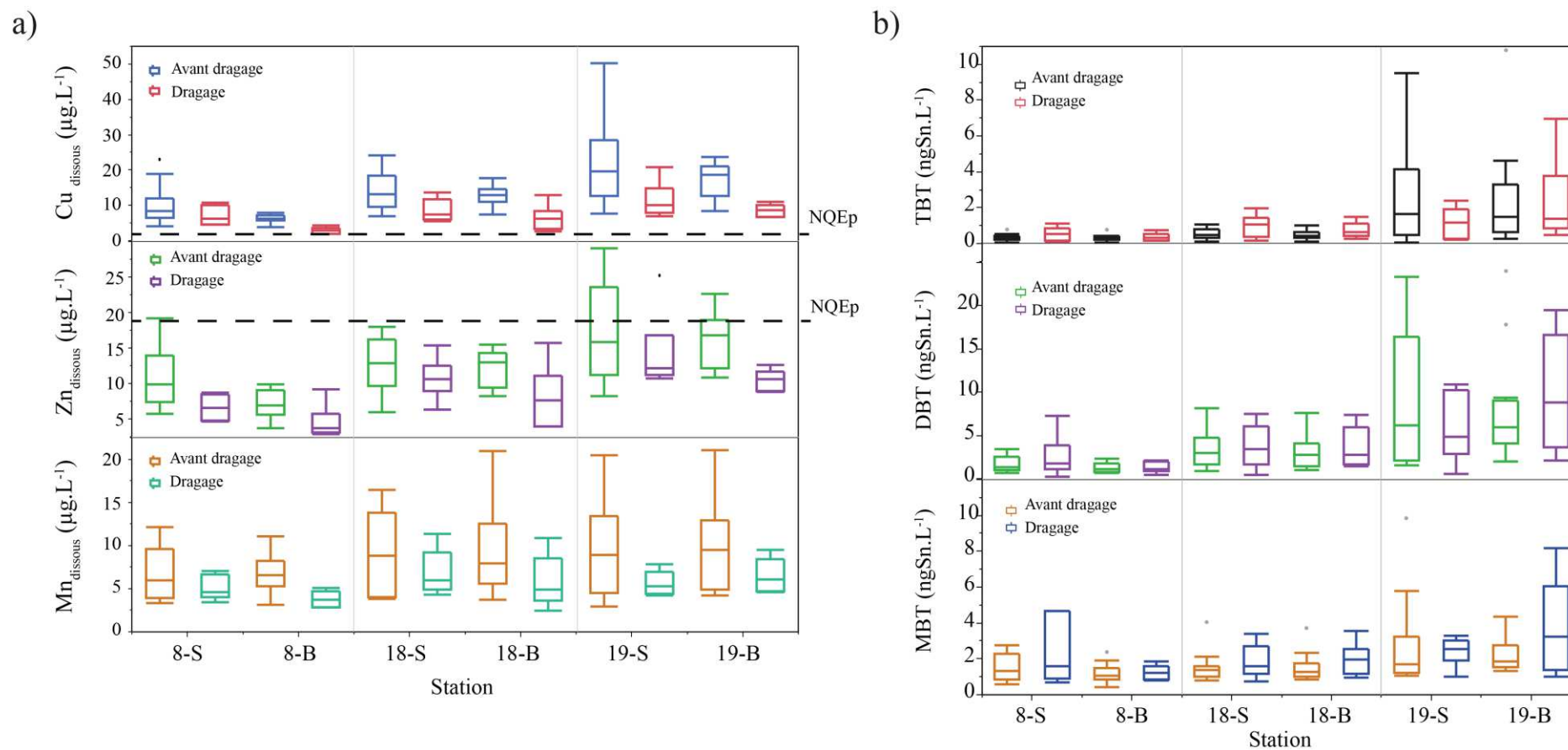


Figure 3 : Concentrations moyennes en Cu, Zn (a) et OSn (b) dans la colonne d'eau. S=surface, B=Bottom.

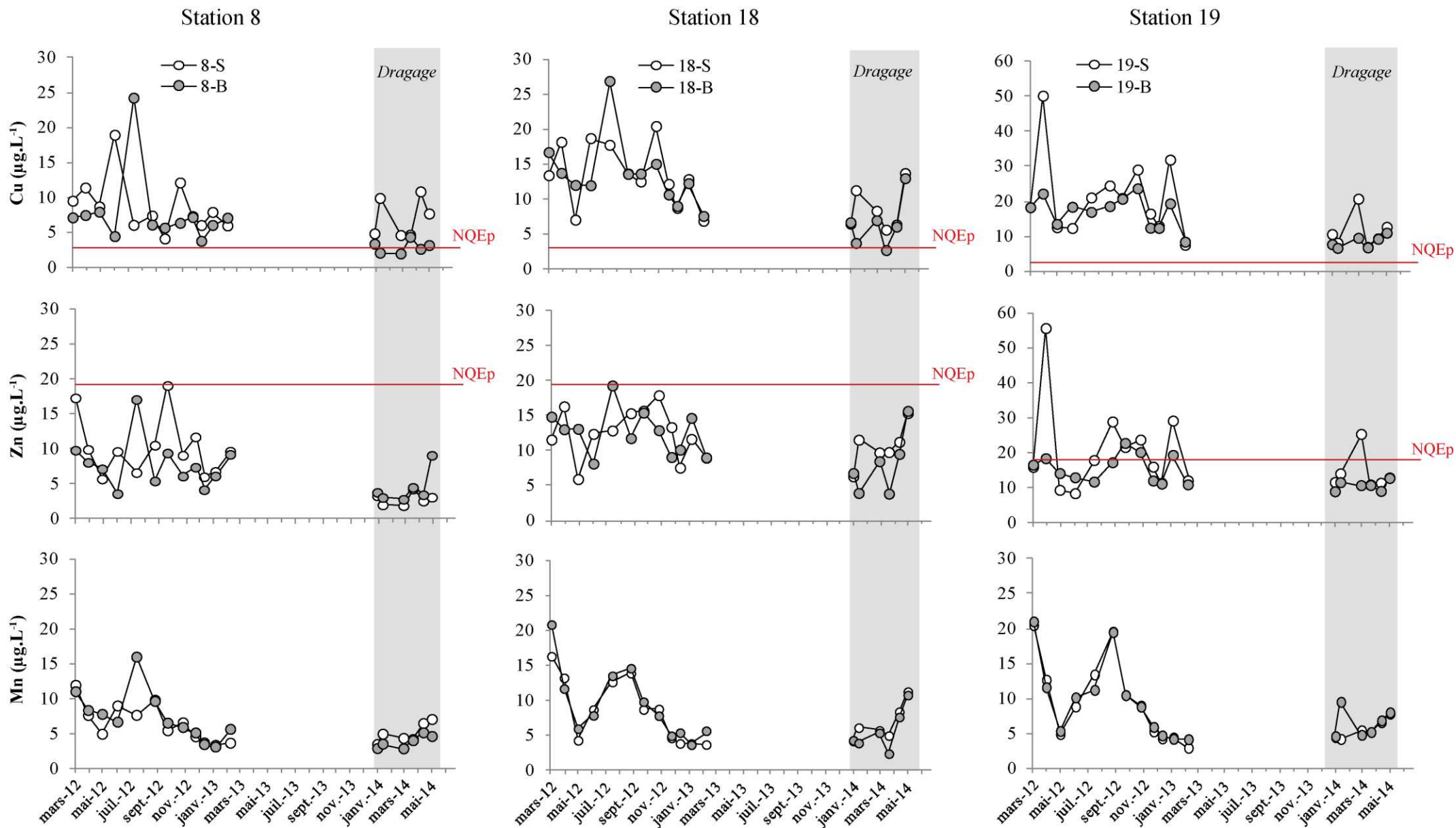


Figure 4 : Variation des concentrations en Cu, Zn dissous total dans la colonne d'eau. S=surface, B=Bottom.

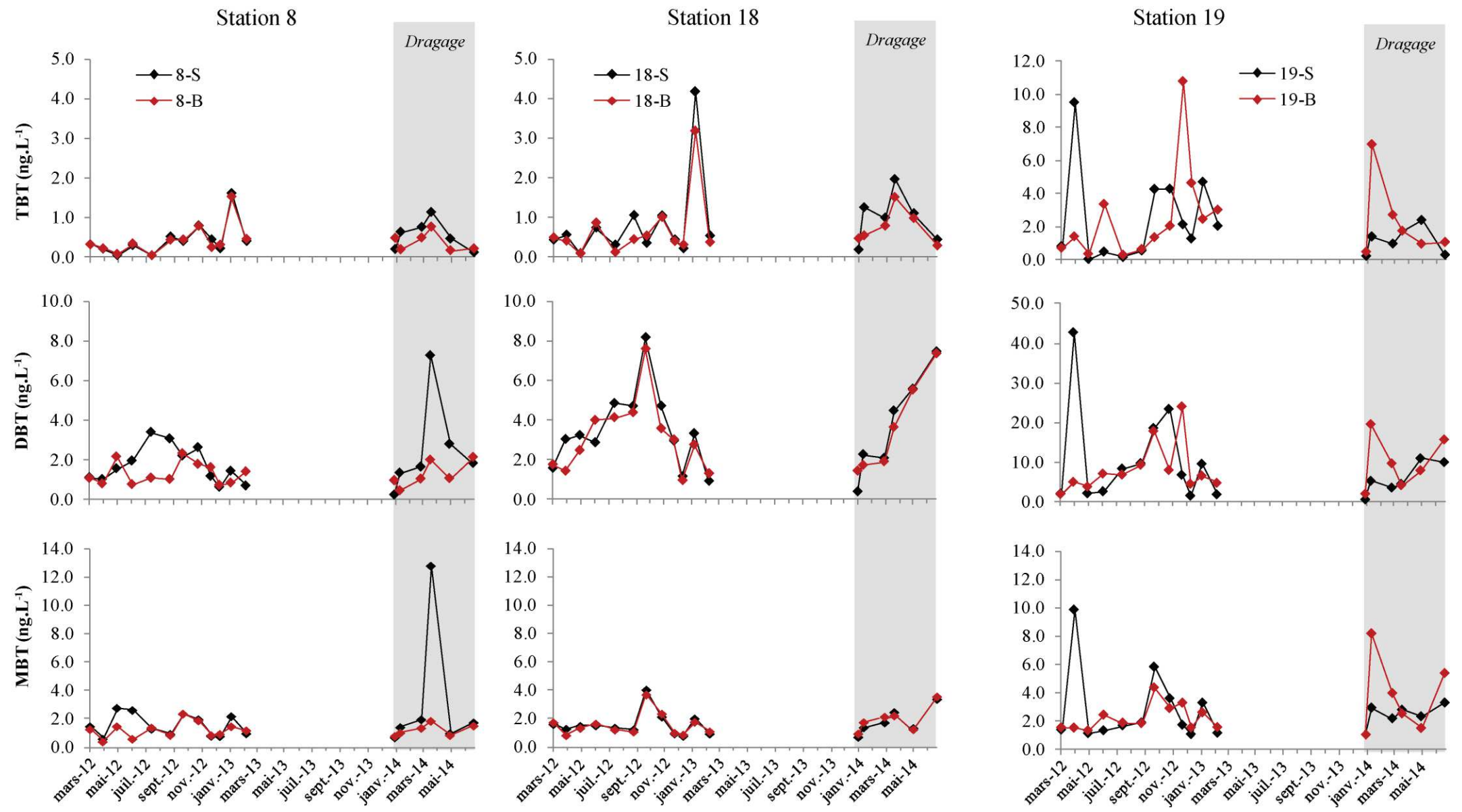


Figure 5 : Variation des concentrations en OSn dissous total dans la colonne d'eau. S=surface, B=Bottom.

3.3 Les concentrations labiles

Les concentrations en Me_{dissous} représentent la moyenne des concentrations en métal dissous aux dates d'implantation et de retrait des DGT à Port-Camargue. Les concentrations en Cu_{DGT} varient entre 0.4 et 23.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, les concentrations en Zn_{DGT} entre 1.1 et 21.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ et les concentrations en Mn_{DGT} entre 1.8 et 19.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Les concentrations enregistrées par les DGT sont corrélées avec les concentrations totales dissoutes pour les trois métaux (Figure 6). Le rapport entre Me_{DGT} et Me_{dissous} est similaire avant et pendant dragage pour les trois métaux.

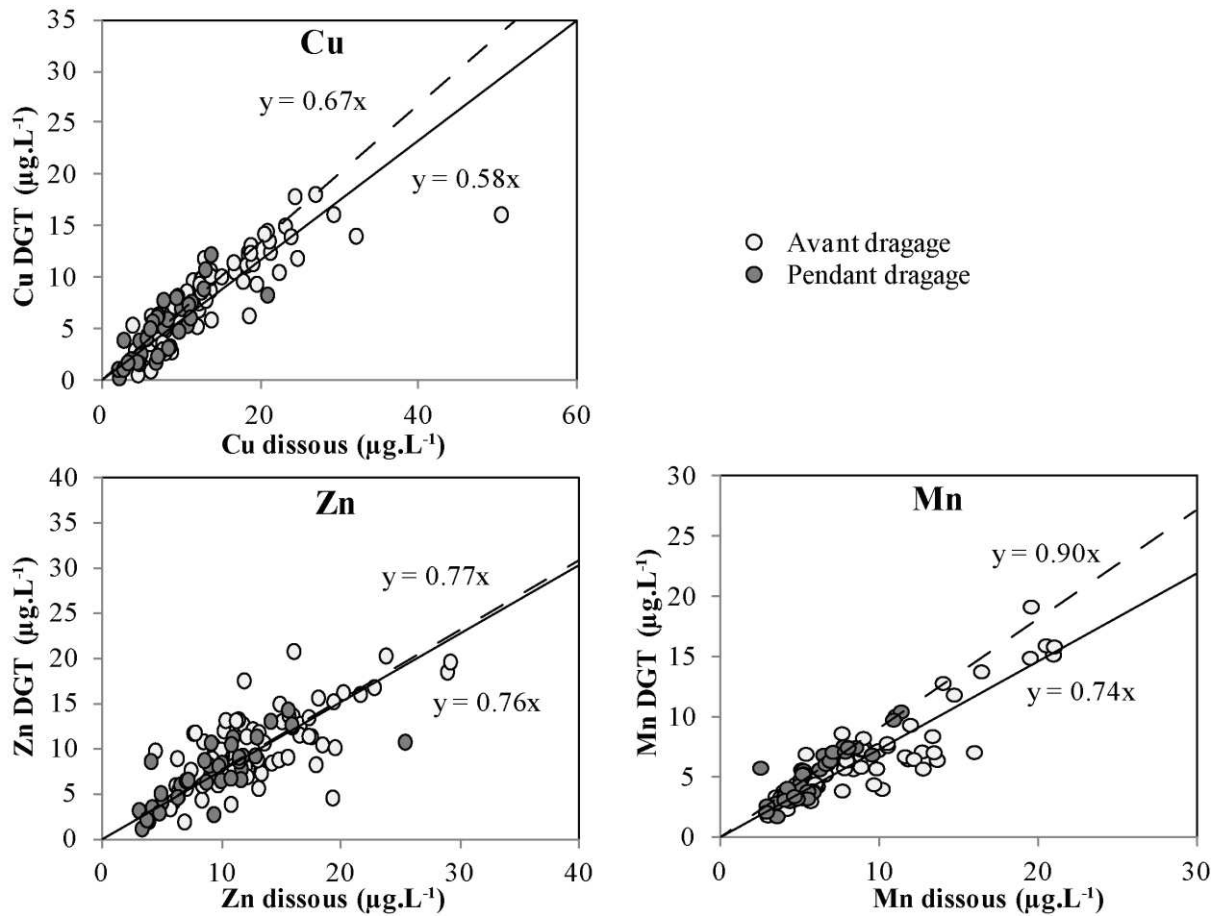


Figure 6: Concentrations en métal labile dissous (Cu_{DGT}) vs concentrations en métal total dissous pour Cu, Zn et Mn avant et pendant le dragage. Les droites correspondent aux régressions linaires (—) avant dragage et (- - -) pendant dragage.

4. Discussion

4.1 Variabilité des concentrations dissoutes en métaux et organoétains

Les concentrations en Cu et Zn dissous et en OSn ne montrent pas de différences systématiques lors des suivis avant et pendant dragage. En revanche dans les deux cas elles varient fortement d'une campagne à l'autre. Ces variations pourraient être expliquées par un apport « moderne » par diffusion des peintures antifouling ainsi que par des remises en suspension des sédiments des chenaux lors des opérations de dragage et lors de la navigation en l'absence de dragage.

Dans le cas de la diffusion depuis les peintures antifouling, le nombre de bateaux, leur mouvements, « l'âge » de la peinture antifouling sur la coque mais aussi l'hydrodynamique du port sont autant de facteurs susceptibles d'entraîner une variabilité inter-mensuelle.

Dans leur revue Eggleton & Thomas (2004) identifient le pH et le potentiel rédox comme les principaux facteurs affectant la libération des métaux lors de la remise en suspension. A Port-Camargue les variations de pH dans la colonne d'eau sont minimales et n'ont pas pu être déterminés dans le sédiment, en revanche les sédiments sont anoxiques à partir de quelques centimètres sous la surface. Les métaux sont très fortement associés aux sulfures qui se forment dans de telles conditions (Morse & Luther 1999). Lors de processus de resuspension, l'oxydation de ces sulfures pourrait libérer ces métaux (Morse 1994; Petersen et al. 1997; van den Berg et al. 2001). Parmi ces métaux, se trouvent le Fe qui reprécipite en moins d'une heure ainsi que le Mn, qui peut persister une semaine dans la phase dissoute (Saulnier & Mucci 2000) et le Cu qui serait rapidement séquestré lors de la précipitation des oxydes de Fe et Mn (Caetano et al. 2003). Le décalage entre les observations des pics de Zn, Cu et Mn lors de nos suivis résulterait de cinétiques de reprécipitation variables selon les éléments (Serpaud et al. 1994).

Les OSn sont considérés comme persistants dans les sédiments anoxiques où ils sont principalement associés aux sulfures (TBTS) mais également à la matière organique par suite de la formation de complexes avec les ligands carboxylates et phénolates (Laughlin et al. 1983; Arnold et al. 1998; Berg et al. 2001). Le processus de sorption est réversible et les OSn sont susceptibles d'être remis en solution lors de resuspension de sédiment (Page et al. 1996; Berg et al. 2001; Hoch et al. 2003; Berto et al. 2007). L'hydrophobicité de la molécule

implique une réadsorption rapide sur les nombreuses particules fines engendrées (Hoch 2001). Les variations des concentrations en OSn avant et pendant le dragage pourraient donc s'expliquer par des processus voisins (remise en solution initiale suivie de la séquestration par les particules) de ceux qui contrôlent le comportement des métaux.

Dans la colonne d'eau, le DBT est l'espèce prédominante aussi bien pendant le suivi annuel que pendant le dragage. De nombreuses études ont démontré le potentiel de désorption du TBT depuis le sédiment vers la colonne d'eau et dans une plus large mesure celle du DBT en raison de sa plus grande solubilité ($Kd_{DBT} > Kd_{TBT}$) (Dowson et al. 1996; Watanabe et al. 1997; Berg et al. 2001; Hoch & Schwesig 2004; Burton et al. 2004). Ainsi, même lorsque le sédiment n'est pas remobilisé, la diffusion des OSn au niveau de l'interface eau/sédiment a lieu (Point et al. 2007). Cette hypothèse est soutenue par les très fortes concentrations en TBT dans le sédiment, largement supérieures aux concentrations dans la colonne d'eau (Chap II). Cette diffusion permet de maintenir des concentrations élevées d'OSn dans la colonne d'eau, malgré un temps de demi-vie du TBT variable, estimé entre 5 et 66 jours dans l'eau de mer (Batley 1996). Lors de resuspension de sédiments, le DBT possédant une solubilité plus importante que le TBT est présent dans la colonne d'eau en plus grande quantité.

4.2 Risques potentiels pour les organismes

Les concentrations en Cu et Zn totaux dissous observées à Port-Camargue dépassent les normes européennes mises en place dans le cadre de la directive cadre sur l'eau (2008/105/CE) (Table I). Dans le cas du Cu, près de 100% des échantillons analysés ont des concentrations supérieures aux valeurs seuils (NQE_p et CE₁₀) pour la protection des algues et des invertébrés. Il en est de même pour les concentrations labiles (99%). Pour le Zn, seuls 10% des échantillons dépassent les normes de qualité des eaux mais près de 55% dépassent les seuils de contamination pour les invertébrés et les algues.

Si le Cu et dans une moindre mesure le Zn représentent un risque toxique important pour les algues et les invertébrés dans Port-Camargue, le risque potentiel lié à ces éléments est considéré comme nul pour les poissons possédant une tolérance plus élevée au Cu et Zn (INERIS 2004, 2005 et 2011).

Le TBT, bien qu'interdit depuis 2008 par l'Organisation Maritime Internationale, est persistant dans l'environnement et reste à l'heure actuelle une problématique environnementale, notamment pour les ports n'ayant jamais été dragués.

Concernant les concentrations en TBT, une majorité d'échantillons présentent des concentrations supérieures à la NQE et à la PNEC et sont susceptibles de présenter un risque pour les invertébrés.

Table I : Non Observed Effect Concentration (NOEC), Concentration ayant un effet sur 10% des organismes (CE10), Norme de Qualité des Eaux provisoire (NQE_p) et Predicted Non Effect Concentrations (PNEC). N: % d'échantillons d'eau de Port-Camargue présentant des concentrations dissoutes supérieures à la norme.

	Norme ($\mu\text{g L}^{-1}$)	N	Références
<i>Cu</i>			
NQE _p	2.5	98.1%	UE (2013)
NOEC/CE10 invertébré	0.5	100%	INERIS (2005)
NOEC/CE10 poisson	60	0%	INERIS (2005)
NOEC/CE10 algue	0.64	100%	INERIS (2005)
<i>Zn</i>			
NQE _p	18.8	10.2%	UE (2013)
NOEC/CE10 invertébré	10	54.6%	INERIS (2011)
NOEC/CE10 poisson	-	-	INERIS (2011)
NOEC/CE10 algue	10	54.6%	INERIS (2011)
<i>TBT (ngSn L⁻¹)</i>			
NQE _p	0.08	96%	UE (2013)
PNEC	0.08	96%	UE (2013)
NOEC/CE10 invertébré	0.41	68%	INERIS (2004)
NOEC/CE10 poisson	410	0%	INERIS (2004)
NOEC/CE10 algue	20.5	0%	INERIS (2004)

L'analyse des concentrations par DGT indique un rapport de la concentration en métal labile mesurée par DGT (M_{DGT}) à celle du métal total dissous (M) élevé au regard des valeurs rapportées dans la littérature pour d'autres sites côtiers (Table II et figure 6). Les métaux et tout particulièrement le Cu et le Zn sont donc sous une forme majoritairement biodisponible et présentent donc une toxicité potentielle importante. La resuspension de sédiments dans la colonne d'eau, liée au dragage, n'engendre pas de modification des rapports M_{DGT}/M malgré les observations faites par Skrabal et al. (1997) et Shank et al. (2004). Ces études montrent que les sédiments sont des sources importantes de ligands organiques forts capables de complexer le Cu et donc de modifier les concentrations labiles.

Table II : Rapport entre les concentrations en métaux dissous labiles mesurés par DGT (M_{DGT}) et les métaux dissous totaux (M) pour différents sites côtiers et marins.

Site	Element	Gamme M_{DGT}/M	Références
Port-Camargue (avant dragage – dragage)	Cu	0.58 - 0.67	<i>This study</i>
	Zn	0.77 - 0.76	<i>This study</i>
	Mn	0.73 - 0.90	<i>This study</i>
US eaux côtières	Cu	0.14 - 0.38	(Twiss & Moffett 2002)
Darwin Harbor, Australie	Cu	0.44 - 0.63	(Munksgaard & Parry 2003)
Mer Noire	Cu	0.21- 0.34	(Slaveykova et al. 2009)
Mer Egée	Cu	0.13 - 0.36	(Scoullou et al. 2006)
Gold Coast, Australie	Cu	0.21±0.02	(Dunn et al. 2003)
	Zn	0.28 ±0.05	

A Port-Camargue, l'absence de macroalgues et moules (*Mytilus sp.*) sur les pontons à proximité de la zone technique (station 19) alors que ces organismes sont présents à la station 8 par exemple pourrait confirmer la toxicité importante des eaux près des zones techniques suggérée par nos observations.

5. Conclusion

La distribution spatiale des concentrations en Cu et Zn total dissous et en OSn à Port-Camargue reflète celle de la phase sédimentaire caractérisée par une pollution croissante de l'entrée au fond du port. Les suivis de ces concentrations ne mettent pas en évidence d'augmentation de concentration Mn, Cu et Zn dissous et OSn lors des opérations de dragage excepté pour le DBT et le MBT à la station 8 située à l'entrée du port.

La forte variabilité temporelle des concentrations peut être expliquée d'une part par une diffusion continue depuis les peintures antifouling des bateaux notamment pour Cu et Zn. D'autre part, cette variabilité peut être expliquée par la libération des composés étudiés lors de remise en suspension qu'elle soit due au trafic des bateaux en l'absence de dragage ou aux opérations de dragage et à leur réadsorption sur la phase particulaire avec des cinétiques variables selon le composé. Le suivi des concentrations labiles par DGT fait apparaître une contribution importante de la fraction potentiellement biodisponible et donc toxique des métaux. Par ailleurs, la comparaison avec les NQE et les PNEC indique des dépassements

systematiques des valeurs seuils pour Cu et occasionnels pour le TBT avant et pendant le dragage.

Références

- 2008/105/CE, 2008. Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, Journal officiel de l'UE, pp.84-97.
- Arnold, C. et al., 1998. Association of Triorganotin Compounds with Dissolved Humic Acids. *Environmental Science & Technology*, 32(19), pp.2976–2983.
- Atkinson, C., Jolley, D.F. & Simpson, S.L., 2007. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, 69(9), pp.1428–37.
- Batley, G., 1996. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant. *Cambridge University Press*, pp.139–166.
- Van den Berg, G. et al., 2001. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water Research*, 35(8), pp.1979–86.
- Berg, M. et al., 2001. Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environmental Science & Technology*, 35(15), pp.3151–7.
- Berto, D. et al., 2007. Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin*, 55(10-12), pp.425–35.
- Briant, N. et al., 2013. Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): Levels and contamination history. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), pp.78–85.
- Burton, E.D., Phillips, I.R. & Hawker, D.W., 2004. Sorption and Desorption Behavior of Tributyltin with Natural Sediments. *Environmental Science & Technology*, 38(24), pp.6694–6700.
- Cabrita, M.T. et al., 2014. Immobilised Phaeodactylum tricornutum as biomonitor of trace element availability in the water column during dredging. *Environmental science and pollution research international*, 21(5), pp.3572–81.
- Caetano, M., Madureira, M.-J. & Vale, C., 2003. Metal Remobilisation during Resuspension of Anoxic Contaminated Sediment: Short-Term Laboratory Study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 143(1-4), pp.23–40.
- Calmano, W., Ahlf, W. & Förstner, U., 1996. *Sediments and Toxic Substances - Sediment Quality Assessment: Chemical and Biological Approaches* W. Calmano & U. Förstner, eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Calmano, W., Hong, J. & Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology*, 28, pp.223–223.
- Carrier-Pinasseau, C. et al., 1996. Determination of butyl- and phenyltin compounds in biological material by gas chromatography-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate. *Journal of Chromatography A*, 750(1-2), pp.317–325.
- Cheung, K., Wong, M. & Yung, Y., 2003. Toxicity assessment of sediments containing tributyltin around Hong Kong harbour. *Toxicology Letters*, 137(1-2), pp.121–131.
- Dafforn, K., Lewis, J. a & Johnston, E.L., 2011. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 62(3), pp.453–65.
- Davison, B. & Zhang, H., 1993. *DGT – for measurements in waters, soils and sediments*, pp.1-58.

- Davison, W., Zhang, H. & Grime, G.W., 1994. Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environmental science & technology*, 28(9), pp.1623–32.
- Dowson, P.H., Bubb, J. & Lester, J., 1996. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, pp.551–562.
- Dunn, R.J.K. et al., 2003. Evaluation of the Diffusive Gradient in a Thin Film Technique for Monitoring Trace Metal Concentrations in Estuarine Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(12), pp.2794–2800.
- Eggleton, J. & Thomas, K. V, 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7), pp.973–80.
- De Groot, J. et al., 1998. Environment of Dredging Operations in the Belgian Nearshore Zone. *ITerra et Aqua*, 70, pp.21–25.
- Hoch, M., 2001. Organotin compounds in the environment – an overview. *Applied Geochemistry*, 16, pp.719–743.
- Hoch, M., Alonso-Azcarate, J. & Lischick, M., 2003. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 123(2), pp.217–27.
- Hoch, M. & Schwesig, D., 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Geochemistry*, 19(3), pp.323–334.
- Huerta-Diaz, M.A. & Morse, J., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), pp.2681–2702.
- INERIS, 2005. *Cuivre et ses dérivés*, pp.1-66.
- INERIS, 2004. *Tributylétain*, pp.1-21.
- INERIS, 2011. *Zinc*, pp.1-17.
- Kalnejais, L.H., Martin, W.R. & Bothner, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Marine Chemistry*, 121(1-4), pp.224–235.
- Lafabrie, C. et al., 2013. Impact of contaminated-sediment resuspension on phytoplankton in the Biguglia lagoon (Corsica, Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, pp.70–80.
- Laughlin, R., French, W. & Guard, H.E., 1983. Acute and sublethal toxicity of tributyltin oxide (TBT₀) and its putative environmental product, tributyltin sulfide (TBT_S) to zoeal mud crabs, *rhithropanopeus harrisi*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 20(1), pp.69–79.
- Luider, C.D. et al., 2004. Influence of Natural Organic Matter Source on Copper Speciation As Demonstrated by Cu Binding to Fish Gills, by Ion Selective Electrode, and by DGT Gel Sampler. *Environmental Science & Technology*, 38(10), pp.2865–2872.
- Meylan, S., Behra, R. & Sigg, L., 2004. Influence of metal speciation in natural freshwater on bioaccumulation of copper and zinc in periphyton: a microcosm study. *Environmental science & technology*, 38(11), pp.3104–11.
- Morel, F., 1983. *Principles of aquatic chemistry* John Wiley., New York.
- Morse, J. & Luther, G., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), pp.3373–3378.

- Morse, J.W., 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry*, 46(1-2), pp.1–6.
- Munksgaard, N.C. & Parry, D.L., 2003. Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(1), pp.145–149.
- Page, D.S., Ozbal, C.C. & Lanphear, M.E., 1996. Concentration of butyltin species in sediments associated with shipyard activity. *Environmental Pollution*, 91(2), pp.237–243.
- Petersen, W., Willer, E. & Willamowski, C., 1997. Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 99(1-4), pp.515–522.
- Pieters, A., 2002. Chemical Monitoring Of Maintenance Dredging Operations At Zeebruges. *Terra et Aqua*, 86, pp.3–10.
- Point, D. et al., 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72(3), pp.457–471.
- Pynaert, K. & Speleers, L., 2004. Development of an integrated approach for the removal of tributyltin from waterways and harbors. In *Environmental Biotechnology ESEB 2004*. p. 932.
- Roberts, D.A., 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment international*, 40, pp.230–43.
- Saulnier, I. & Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15(2), pp.191–210.
- Scoullou, M., & Constantinos, V. 1996. Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Zinc, Copper and their Compounds. *MAP Technical Reports Series* (UNEP).
- Scoullou, M. et al., 2006. Partitioning and distribution of dissolved copper, cadmium and organic matter in Mediterranean marine coastal areas: The case of a mucilage event. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67(3), pp.484–490.
- Serpaud, B. et al., 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7(4), p.343.
- Shank, G.C. et al., 2004. Fluxes of strong Cu-complexing ligands from sediments of an organic-rich estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(2), pp.349–358.
- Simpson, S.L., Apte, S.C. & Batley, G.E., 1998. Effect of Short-Term Resuspension Events on Trace Metal Speciation in Polluted Anoxic Sediments. *Environmental Science & Technology*, 32(5), pp.620–625.
- Skrabal, S.A., Donat, J.R. & Burdige, D.J., 1997. Fluxes of copper-complexing ligands from estuarine sediments. *Limnology and Oceanography*, 42(5 I), pp.992–996.
- Slaveykova, V.I. et al., 2009. Trace Metal Speciation and Bioavailability in Surface Waters of the Black Sea Coastal Area Evaluated by HF-PLM and DGT. *Environmental Science & Technology*, 43(6), pp.1798–1803.
- Svavarsson, J. et al., 2001. Occurrence and Effects of Organotins on Adult Common Whelk (*Buccinum undatum*) (Mollusca, Gastropoda) in Harbours and in a Simulated Dredging Situation. *Marine Pollution Bulletin*, 42(5), pp.370–376.
- Di Toro, D.M. et al., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(10), pp.2383–2396.

- Turner, A., 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60(2), pp.159–171.
- Tusseau-Vuillemin, M. et al., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *The Science of the Total Environment*, 375(1-3), pp.244–56.
- Tusseau-Vuillemin, M.H. et al., 2004. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(9), pp.2154–2161.
- Tusseau-Vuillemin, M.H., Gilbin, R. & Taillefert, M., 2003. A dynamic numerical model to characterize labile metal complexes collected with diffusion gradient in thin films devices. *Environmental Science & Technology*, 37, pp.1645–1652.
- Twiss, M.R. & Moffett, J.W., 2002. Comparison of Copper Speciation in Coastal Marine Waters Measured Using Analytical Voltammetry and Diffusion Gradient in Thin-Film Techniques. *Environmental Science & Technology*, 36(5), pp.1061–1068.
- Union Européenne, 2013. *Directive 2013/39/UE*, pp.1-17.
- Unsworth, E.R. et al., 2006. Model Predictions of Metal Speciation in Freshwaters Compared to Measurements by In Situ Techniques. *Environmental Science & Technology*, 40(6), pp.1942–1949.
- Warnken, K.W., Davison, W. & Zhang, H., 2008. Interpretation of In Situ Speciation Measurements of Inorganic and Organically Complexed Trace Metals in Freshwater by DGT. *Environmental Science & Technology*, 42(18), pp.6903–6909.
- Watanabe, N., Takatsuki, H. & Sakai, S., 1997. Desorption of Tributyltin, Dibutyltin and Zinc from Resuspended Sediment. *Applied Organometallic Chemistry*, 11(4), pp.273–279.
- Webb, J.A. & Keough, M.J., 2002. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 44(3), pp.222–229.
- Weidenhaupt, A. et al., 1997. Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 31(9), pp.2603–2609.
- Yebra, D., Kiil, S. & Dam-Johansen, K., 2004. Antifouling technology: past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50(2), pp.75–104.

Partie B - Réponses biologiques de deux bivalves (*Ruditapes decussatus* et *Loripes lacteus*) exposés à une contamination polymétallique.

Résumé de l'article

L'utilisation d'espèces de bivalves symbiotiques pour évaluer l'effet de la pollution anthropique, en particulier la pollution liée aux éléments traces métalliques (ETM), a rarement été étudiée. Au contraire, les études utilisant des bivalves filtreurs sont monnaie courante. Dans ce contexte, l'objectif de cette étude était d'observer la réponse biologique de deux espèces de bivalves, *Ruditapes decussatus* et *Loripes lacteus* exposés à un gradient de pollution polymétallique, provenant des activités portuaires de Port-Camargue. Les deux bivalves diffèrent par leur état trophique. L'espèce *Ruditapes* est un filtreur et dépositivore tandis que l'espèce *Loripes* est symbiotique. Cette différence de nutrition sous-tend de possibles différences vis-à-vis de leur sensibilité aux métaux. Les bivalves ont été immergés en Juillet (pour *Ruditapes* pendant 2 à 8 jours) et en Août 2012 (pour *Loripes* pendant 2, 6 et 8 jours) dans la colonne d'eau du port, à 3 stations selon les gradients de pollution identifiés au préalable. Les concentrations de métaux (Cu, Mn, Zn) dans la colonne d'eau ont été quantifiées pour la fraction dissoute totale ainsi que pour la fraction labile (technique DGT). L'accumulation des métaux dans les tissus de bivalves ("bioaccumulation") ainsi que des paramètres spécifiques, selon l'état trophique de chaque bivalve, ont été étudiés pour chaque temps d'exposition. L'activité de filtration (Specific clearance rate, SCR) pour *Ruditapes*, et la taille relative de cellule (SSC) et le contenu génomique (FL1) des bactéries symbiotiques hébergées dans les branchies de *Loripes* ont permis de caractériser la réponse des organismes à la pollution. Les résultats montrent une diminution des capacités de filtration de *Ruditapes* (100 % à 34,7 %) dès les 2 jours d'exposition, même au niveau du site le moins contaminé (station 8). Concernant les *Loripes*, les paramètres mesurés (SSC et FL1) n'ont pas été modifiés par l'exposition à la pollution. La bioaccumulation montre une plus grande capacité d'accumulation de Cu pour *Loripes* sans effet létal. Le Mn, Fe et Zn ne sont généralement pas accumulés par les espèces. L'étude montre que l'état trophique de chaque espèce peut grandement influencer leurs réponses respectives à une pollution polymétallique.

Contrasted responses of *Ruditapes decussatus* (filter and deposit feeding) and *Loripes lacteus* (symbiotic) exposed to polymetallic contamination (Port-Camargue, France)

Audrey Caro^a, Gaetan Chereau^a, Nicolas Briant^b, Cécile Roques^a, Rémi Freyrier^b,
Sophie Delpoux^b, Arthur Escalas^a & Françoise Elbaz-Poulichet^b

^a Laboratoire Ecosystèmes Marins Côtiers, UMR-CNRS 5119, Université Montpellier II, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

^b Laboratoire HydroSciences UMR 5569, CNRS, Universités Montpellier I & II, IRD, Place Eugène Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

Keywords

Bivalves / Metallic pollution / Clearance rate / Relative symbiont size / Genomic content / DGT

Abstract

The use of symbiotic bivalve species to assess the effect of anthropogenic pollution, in particular metal pollution, was rarely investigated whereas data on filter feeding bivalves are common. In this context, the aim of this study was the exposure of two bivalve species, *Ruditapes decussatus* and *Loripes lacteus* to a polymetallic pollution gradient, originating from harbor activities (Port-Camargue, south of France). Both bivalves differ by their trophic status, filter and deposit feeder for *Ruditapes* and symbiotic for *Loripes* that underlies potential differences in metal sensibility. The bivalves were immersed in July (for *Ruditapes* during 2 and 8 days) and in August 2012 (for *Loripes* during 2, 6 and 8 days) in the water column of the harbor, at 3 stations according to pollution gradient. Metal concentrations (Cu, Mn, Zn) in the water column were quantified as dissolved metals (measured by ICP-MS) and as labile metals (measured by ICP-MS using DGT technique). For each exposure time, accumulation of metals in the soft tissue of bivalves (“bioaccumulation”) was measured for both species. In addition, specific parameters, according to the trophic status of each bivalve, were investigated: filtering activity (Specific Clearance Rate, SCR) for *Ruditapes*, and relative

cell size (SSC) and genomic content (FL1) of bacterial symbionts hosted in the gills of *Loripes*. The SCR of *Ruditapes* drops from 100% (control) to 34.7% after 2 days of exposure in the less contaminated site (station 8). On the other hand, the relative cell size (SSC) and genomic content (FL1), measured by flow cytometry were not impacted by the pollution gradient. Bioaccumulation was compared for both species, showing a greater capability of Cu accumulation for *Loripes* without lethal effect. Mn, Fe and Zn were generally not accumulated by any of the species according to the pollution gradient. The trophic status of each species may greatly influence their respective responses to a polymetallic pollution.

1. Introduction

Industrial and leisure harbors are generally highly polluted. This pollution includes a variety of chemical contaminants ranging from oil, PCB, HAP, metals etc... and represent a multipollution context. Copper and Zinc for example originates in water and sediment of harbors from antifouling paint since the banning of tributyltin (Comber et al. 2002; Schiff et al. 2004; Valkirs et al. 2003). Whereas pollution is mainly trapped in sediment of the harbors (Birch, 1996), exchanges between sediment and water column frequently occur during sediment disturbance events (Eggleton & Thomas 2004). The measurement of the concentration of each pollutant can be assessed in the water column and sediment to evaluate their toxicity but an eventual synergetic effect of all pollutants has to be kept in mind.

Biological assays are considered as a good tool to evaluate the toxicity of water and sediment multi-contaminated, considering the pollution load available for aquatic organisms (Hatje et al. 2003, 2006).

Among marine invertebrates suitable for biological assays, bivalve mollusks are particularly convenient organisms to assess the effects of pollutants. Their gills represent a key interface for the uptake of dissolved metals (Roesijadi 1982; Roesijadi & Unger 1993; Viarengo 1989). However, as filter-feeding organisms, they are also in contact with particulate metals via the digestive tract (Viarengo 1989) with the possibility to ingest contaminated particles as shown for antifouling paint chips (Turner et al. 2009). Wang et al (1996) demonstrated that metal uptake by *Mytilus edulis* was greater from the particulate phase than the aqueous phase. But the uptake of cadmium by *Mytilus edulis* for example occurred essentially via the gill and slightly via the digestive gland (Janssen & Ertelt-Janssen 1983). When uptake occurs through the gills, metals are rapidly bound to metallothionein in the cytoplasm, trapped into lysosomes

and released in the haemolymph to reach the digestive gland (Fowler 1987; Mason et al. 1984). Metals associated with food particles and those coming from haemolymph, enter the digestive gland via microvilli and are incorporated into lysosomes (review in Marigomez et al. 2002). After digestion in phagolysosomes, the metals are partially available for the cell and partially eliminated with undigested material into residual bodies by exocytosis.

The sediments of the Port-Camargue marina (Southern France) are strongly polluted by Cu from antifouling paint (Briant et al. 2013). The objective of this study was to assess the toxicity of the water column overlying contaminated sediment towards aquatic organisms. Our hypothesis clearly suggests that the toxicity tolerance of bivalves could depend on its nutrition mode, i.e. filter feeder versus symbiotic. To test this hypothesis, caging experiments using bivalves (*Ruditapes decussatus* and *Loripes lacteus*) were conducted. The physiological response of *Ruditapes decussatus* (filter-feeding and deposit feeder) has been measured using the specific clearance rate (SCR). For *Loripes lacteus* the nutrition of which relies mainly on symbiotic bacteria, the effect of pollution has been assessed from the size and the genomic content of the isolated symbiotic population. Metal bioaccumulation was also measured in the whole tissue of the exposed bivalves. We selected the measurement of "essential metals" i.e. Cu, Zn, Mn, Fe. These essential metals may become toxic when their bioavailable concentration is higher than that required for the nutritional needs of organisms.

The level of dissolved metal concentration (Cu, Zn, Mn) to which organisms are exposed was determined as well as available metals, measured by DGT (Diffusion Gradient in Thin Film Technique) exposure of organisms to metal was assessed in parallel.

This technique was proposed by Davison & Zhang (1994) for the in-situ determination of the "labile" metal fraction. This fraction which includes the free metal ions, the inorganic metal complexes and a fraction of the metal organic complexes has been shown in-vitro to be a good approximation for the bioavailable metal fraction for periphyton (Meylan et al., 2004), the crustacean *Gammarus pulex* (Tusseau-Vuillemin et al. 2004) and the benthic bivalve *Tellina deltoidalis* (Simpson et al. 2012). The metal accumulation in the soft tissues of *Ruditapes decussatus* and *Loripes lacteus* during their immersion in harbor water has also been quantified.

2. Materials and methods

2.1 Study area

Field experiments were conducted at Port-Camargue, South of France (Fig.1). This harbor is the largest marinas in Europe with a capacity of 4 800 berths, that represents a total surface of 600 000 m². The marina includes a large maintenance area for boats and a dry dock for a total of 15000 m². The study of Briant et al. (2013) has shown especially high Cu (up to 1500 g g⁻¹) in the surface sediments of the marina

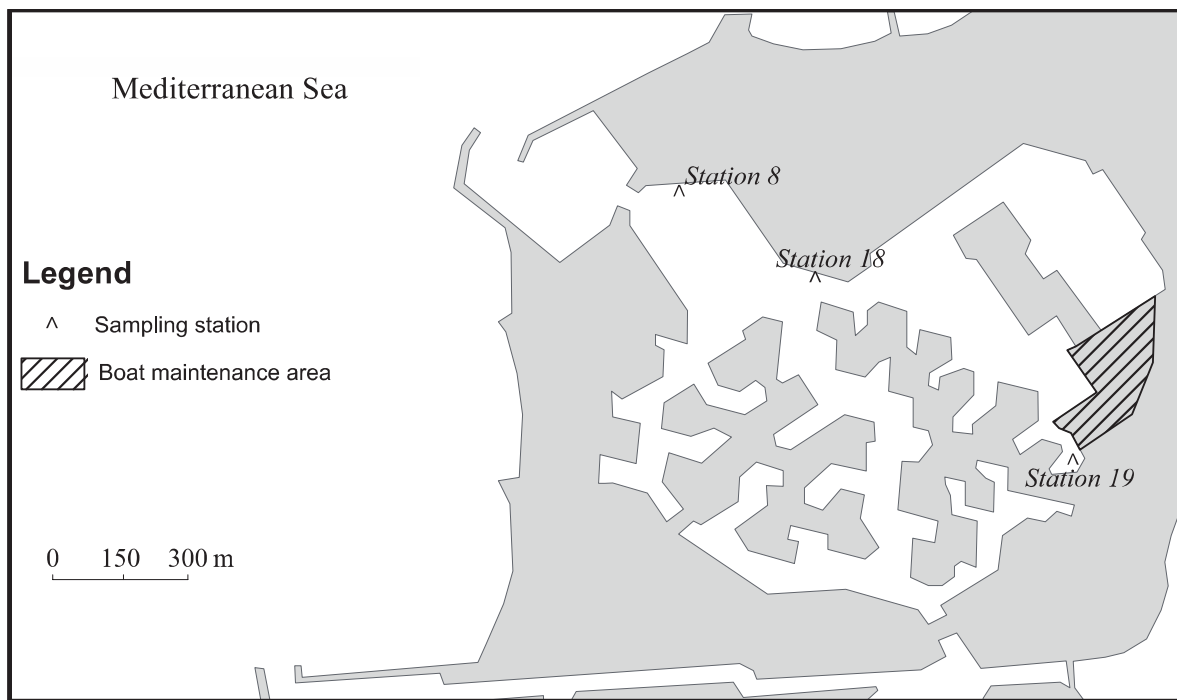


Figure 1: Map of Port-Camargue showing the stations selected for caging experiments.

2.2 Field deployment and sampling

2.2.1 Caging experiments

Bivalve cages containing *Ruditapes decussatus* and *Loripes lacteus* were deployed in the port between July and August 2012 at three locations which were chosen owing to their distinct trace metal concentrations in the sediments (Briant et al. 2013). Along this gradient of pollution (Fig. 1), “station 8”, located near the entrance of the port was considered as the less contaminated site. “Station 19” located near the boat maintenance area represented the most polluted site. At station 18 the pollution was intermediate. *Ruditapes decussatus* bivalves had been collected on the 16th of July 2012 in the Thau lagoon (Bouzigues: 43°26'36.94''N,

3°39'42.04''E). *Loripes lacteus* bivalves had also been collected in Bouzigues in the roots of sea grass beds (43°44'82.62''N, 3°65'17.59''E), the 28th of August 2012. Before deployment in Port-Camargue, both bivalves were maintained for 24 hours in aerated seawater collected from the sampling site to remove particulate matter metals from their digestive canal.

Bivalves were placed in plastic cages (20 x 20 cm x 4 cm, 4 mm mesh). At each location, 3 cages were immersed at 30cm from the bottom. As the bivalves had heterogeneous sizes each whatever the species, they were distributed in cages in a way that the size range in each cage was comparable from one cage to another. Sampling of bivalves was performed after 2 and 8 days of deployment for *Ruditapes* and after 2, 6 and 8 days for *Loripes*, at each location.

For *Ruditapes*, 5 clams were randomly collected in each cage (3 x 5 individuals) for the measurement of the clearance rate. Three sets of five exposed *Ruditapes* or *Loripes* (triplicates) were also randomly selected for each exposure time at each location, for analysis of metal accumulation in the whole tissue. Samples were immediately placed in plastic bags containing water from the deployment site and transported within 2h in a cooler to the laboratory, for clearance rate measurement. Each time clams were collected in the port, freshly individuals were collected in the field from Bouzigues and used as control (unexposed *Ruditapes*) in the clearance rate measurements.

For *Loripes*, 10 individuals from one cage were collected at each location for extraction of the symbiotic population; 5 other clams were collected in triplicate for bioaccumulation. When clams were deployed in Port-Camargue, 20 individuals were collected in Bouzigues and considered as control (unexposed *Loripes*). The transport of *Loripes* in the laboratory was identical as for *Ruditapes*.

2.2.2 Water sampling and DGT probe deployment

Water for the determination of dissolved organic carbon (DOC) was sampled once during a survey at each location. In laboratory, samples were filtered (0.45 µm), acidified with H₃PO₄ (Normapur, 85%, VWR®) and stored at 4°C until analysis. Dissolved oxygen was determined in the fields using a Hach® multiparameter meter with a Luminescent/Optical Dissolved Oxygen (LDO) probe. For trace metal analysis water was collected twice during one survey. Acid cleaned containers were used. Water was filtered in the field using Millipore® 0.45 µm PVDF syringe filters. The filtered samples were acidified with HNO₃ (Merck Suprapur 65%) and were stored in the dark at 4°C until analysis. DGT (Diffusion Gradient in Thin film) probes purchased from DGT Research (Lancaster, UK) were used to determine the DGT

available concentration C_{DGT} . The probes consisted of a layer of polyacrylamide hydrogel backed by a layer of chelating resin (Chelex-100). The assembly was packed in a plastic holder separated from the sample solution by a filter membrane. Open pore diffusive gels (thickness = 0.8 mm) were used. DGT probes were immersed in triplicate in situ for 48 hours at each location. This deployment duration was chosen after tests that have shown a linear metal accumulation by the probes during at least 8 days.

2.3 Analysis

2.3.1 Specific Clearance Rate measurement (SCR) for *Ruditapes*

The SCR was determined in the laboratory two hours after sampling. The clams were rinsed in natural seawater collected the same day in Bouzigues (collection site of *Ruditapes* 43°44'39.66"N, 3°66'12.53"E) and incubated in the same natural seawater. The incubation was done at 22-23°C. The SCR measurement was calculated from 3 sets of 5 individuals for the samples and 2 sets of 5 individuals for the control bivalves.

The clearance rate was expressed as the volume of water cleared of pico-phytoplankton per unit of time. The clams were rinsed in the seawater collected the same day in Bouzigues, and placed in 500 mL glass containers filled with 350 mL of natural seawater. A magnetic stirrer ensured gentle homogenization of seawater. Two other containers without clams were used as a phytoplankton control, to ensure that there was no variation in phytoplankton concentrations during the experiment. Sampling was done at T0 and after 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, and 5 h of incubation. At each time, 1.6 mL of seawater was collected from the containers; 80 µL of filtered (0.2µm) formol was added and the samples were then stored at -80° C. At the end of the experiment, the flesh of the 5 individuals was pooled to measure, after freeze drying, the dry weight in order to measure the specific clearance rate.

According to Coughlan (1969), Clearance Rate was calculated as follow:

$$CR = [V / (t_2 - t_1) (\ln C_{t_1} - \ln C_{t_2})]$$

where V is the volume of the experimental suspension (L), $t_2 - t_1$ represents time interval (h), $C_{t_1} - C_{t_2}$ is the decrease in pico-phytoplankton concentration during time interval. Specific Clearance Rate (SCR) was obtained by dividing the clearance rate the dry weight of the 5 clams.

Phytoplankton concentrations in seawater were measured with a FACSCalibur flow cytometer (Becton Dickinson) equipped with an air-cooled argon laser (488 nm, 15 mW). Phytoplankton abundance was determined on the base on the red fluorescence (channel FL3 650 nm) to detect the chlorophyll pigment. Fluorescent beads (1-2 μm) and True Count beads (Becton Dickinson Biosciences) were added to the samples to determine the phytoplankton cell concentrations. Acquisition data were run at high speed (60-80 $\mu\text{L min}^{-1}$), during 3 min. The cells counting were carried out using the software CellQuest Pro. The pico-phytoplankton fraction was selected for the measurement of the clearance rate.

2.3.2 Relative cell size and genomic content of the symbiotic population isolated from *Loripes*

The gills were collected and crushed in 2 mL of sterile seawater (salinity 35) using a hand held Dounce homogenizer to obtain a symbiotic suspension. For cytometric analysis, 1.6 mL of this suspension was fixed with 80 μL of formaldehyde (1% final concentration) and immediately stored in liquid nitrogen. The symbiont suspension was thawed and diluted (1/100) in saline water (35 g L^{-1} NaCl). Nucleic acids were stained for 15 min in the dark at 4°C with SYBR Green I (Molecular Probes, Eugene, Oregon) according to the method described by Marie et al. (1997) (1:10000 vol/vol). Symbiont cells were analyzed with the FACSCalibur flow cytometer, using their green fluorescence (FL1) which is a proxy for nucleic acid content (genomic content), and side scatter (SSC) which is related to their relative cell size and intracellular sulfur content (Caro et al. 2007). As internal standard for normalization of symbiont fluorescence emission, 1 μm and 2 μm -yellow green fluorescent cytometry beads (Polysciences, INC) were added to the samples. The sheath fluid (NaCl solution, 30 g L^{-1}) was filtered through 0.2 μm -pore-size membrane. Analyses were run at low speed (around 18 $\mu\text{L min}^{-1}$) and acquisition was done for 2 min corresponding to a total of 25,000 to 35,000 detected cells. Fluorescence of SYBR Green-stained symbionts was collected in the green fluorescence channel FL1 (530 nm). Side scattered light (SSC) was used as a proxy of cell size (Caro et al. 2007; Troussellier et al. 1999). Both parameters were collected on a logarithmic scale.

2.3.3 Trace metal analysis

Water analysis

Dissolved trace metal concentrations in seawater samples were determined without any prior dilution using an ICP-MS, 7700 Series (Agilent Technologies®), equipped with a High

Matrix Interface (HMI). The accuracy and the precision of methods have been tested using the coastal seawater standard CASS-5 doped with Cu and Zn (resulting concentration around $10 \mu\text{g L}^{-1}$), certified by the Canadian National Research Council (CNRC). Measured concentrations agreed with recommended values to within $\pm 10\%$ for Cu, Zn, Mn, and Fe. The detection limits were $0.092 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu, $0.092 \mu\text{g L}^{-1}$ for Zn, $0.013 \mu\text{g L}^{-1}$ for Mn and $0.299 \mu\text{g L}^{-1}$ for Fe. For the determination of the DGT labile trace element concentrations, the resins (Chelex 100) from the DGT probes were eluted in 2 mL of 1 M HNO_3 (Merck Suprapur) in a clean room inside a Class 100, laminar air-flow clean bench to prevent contamination. The concentrations in the eluates were determined using ICP-MS, X Series II (Thermo Fisher Scientific®), equipped with a collision cell technology (CCT) chamber. The SLRS-5 river water standard from the CNRC was analyzed to check precision and accuracy. The measured concentrations for Mn, Cu and Zn are in agreement with the certified values within $\pm 5\%$. The DGT labile concentrations were calculated according to Eq. (1) (Davison & Zhang, 1994):

$$C_{\text{DGT}} = M\Delta g/tAD \quad \text{Eq.(1)}$$

where M is the mass of metal accumulated in the resin, t the immersion time, Δg the diffusive gel thickness (0.08 cm), A is the exposure area (3.14 cm^2) and D the diffusion coefficient of the metal (in cm^2s^{-1} provided by DGT Research®, Lancaster, UK), at a temperature corresponding to the average temperature recorded throughout the deployment period.

Flesh analysis

Three sets of three exposed *Ruditapes* (triplicates) and five exposed *Loripes* were randomly selected for each exposure time (2 days, 6 days only for *Loripes* and 8 days) at each site, for analysis of metal accumulation. The soft tissue of the clams was rinsed in MilliQ (Millipore) water and freeze-dried using a CRIOS 55 (Cryotec ®) refrigerated vapor trap system for 96h. The tissue was grounded and 0.1 g of dry tissue was mixed with 5 mL of nitric acid (Merk Suprapur) in a closed Teflon vessel for digestion in a microwave system, Discover SP-D Plus (CEM®). Once the digestion was completed, the sample was allowed to cool and was then diluted appropriately in the range of standards with high-purity water for measurement. The quality of the analytical method used was checked by analyzing the Mussel Tissue reference material SRM 2976 (NIST). The results agreed with recommended values to within $\pm 10\%$.

2.4 *Statistical analysis of filtration rates, bioaccumulation data, relative cell sizes and genomic contents*

Results are presented as mean \pm SD values and all statistical analyses were performed using R (R Development Core Team, 2011). Clearance rate and metal bioaccumulation data did not fulfill parametric statistics' requirements, *i.e.* normality and/or homoscedasticity. Consequently, Kruskal-Wallis non parametric test was applied to test the effect of incubation time and station on clearance rate and metal concentrations in the clam's tissues. When significant effects were found, the Kruskal multiple comparison test was used to determine which incubation time or station were different. Kruskal test was performed using the package PGIRMESS, version 1.5.7 (Giraudoux, 2013). FCM data (SSC and FL1) were normally distributed and two-way analysis of variance (ANOVA) was used to test the effect of incubation time and station on SSC and FL1. When significant effects were found, post hoc test of Tukey's HSD was used to determine which incubation time or station was different.

3. Results

3.1 *Main physicochemical parameters*

Physicochemical parameters of the water column are displayed in Table I. No water column stratification was observed owing to a low depth and the boat activity in the marina. For both campaigns dissolved oxygen concentrations were higher at stations 8 and 18 compared to 19. At the same time an increasing gradient of the temperature was observed from the entry (Station 8) to the back of the marina (Station 19). Salinity varied from 37.5 to 40.2 during the July campaign and was more constant during August around 36.5. The DOC was around 2 mg L⁻¹ in the marina, which is consistent with June results and the annual mean of DOC concentration (~1.75 mg L⁻¹).

Table I : Main physicochemical parameters (Dissolved oxygen: O₂, temperature: T, and dissolved organic carbon:DOC) .*n.d* : non determined.

Date	Station	O ₂ (mg L ⁻¹)	Salinity	T(°C)	DOC (mg L ⁻¹)
July 2012	St 8	9.2	40.2	20.7	1.97
	St 18	9.8	38.4	22.6	1.96
	St 19	7.4	37.5	23.2	2.04
August 2012	St 8	8.5	36.9	24.1	n.d
	St 18	8.3	36.6	24.2	n.d
	St 19	7.3	36.4	24.7	n.d

3.2 Dissolved metal concentrations in the water column

The concentrations of DGT-available and dissolved concentrations of Cu, Zn, and Mn are displayed in Table II. A generally increasing gradient of dissolved metal concentrations was observed from station 8 to the station 19 (Table 2). These results showing particularly high Cu concentrations (up to around 18 µg L⁻¹) and Zn concentrations (up to 17 µg L⁻¹) at station 19 reflect those reported in the sediments by Briant et al. (2013) and the important contamination from antifouling paints near the boat maintenance area. Dissolved Mn concentrations are also high at the station 19 (up to 19 µg L⁻¹). These high concentrations of Mn could be explained by the release of dissolved manganese from the sediment during summer when suboxic or anoxic conditions occurred at the sediment-water interface as shown elsewhere (Haffner et al. 1982; Poulton, 1987). Dissolved Fe was below detection limit as expected in oxic seawater.

The DGT concentrations varied in parallel to the dissolved concentrations. The DGT fraction represented 18 to around 100% for Cu, 28 to 78% for Zn, 46 to 81% for Mn of the dissolved concentrations. Fe was not detected by DGT probes.

Table II : Dissolved and labile (suffix DGT) concentrations (units µg L⁻¹).

Date	Station	Cu	Cu _{DGT}	Zn	Zn _{DGT}	Mn	Mn _{DGT}
July 2012	St 8	6.0	1.06±0.14	6.68	1.88±0.25	7.63	3.98±0.07
	St 18	17.7	9.74±0.33	12.9	5.59±0.65	12.72	5.81±0.09
	St 19	17.0	12.55±0.63	11.5	8.22±0.66	11.21	7.16±0.1
August 2012	St 8	6.1	6.34±0.39	5.48	3.35±0.18	9.62	4.50±0.46
	St 18	13.5	10.08±0.42	11.80	8.04±0.34	14.68	11.95±0.6
	St 19	18.6	12.46±0.17	17.1	13.43±0.21	19.47	15.01±0.3

3.3 Effects of port exposure on specific clearance rate (SCR)

For both controls (2 days and 8 days) (Fig. 2), *Ruditapes* reached a maximum of SCR when the measurement was performed during the "0.5-1h" time interval, in spite of a clear variability between both controls. Beyond this time interval, the specific clearance rate decreased, corresponding to the disappearance of phytoplankton in the experimental volume (350 mL of natural seawater) after 1h of active filtration. For the following experiments, all the SCR have been calculated on the basis of this time interval.

The exposure of *Ruditapes* sp. to the polymetallic pollution in the water column of Port-Camargue has a clear impact on its SCR (Fig. 3). Indeed 65.3% and 78.1% of the SCR was lost in the less contaminated site (station 8) for 2 and 8 days of exposure respectively, considering the mean value of both controls as 100%. Nevertheless, the SCRs at station 8 were not significantly different from the control (Fig. 3). But at stations 18 and 19, more contaminated than station 8 (Table II), the decrease in SCR was even greater and significantly different from control (p=0.0008).

Mortality (22%) occurred only for 8 days exposure at station 19, corresponding to the maximum of metal pollution in the experiment and the less oxygenated site.

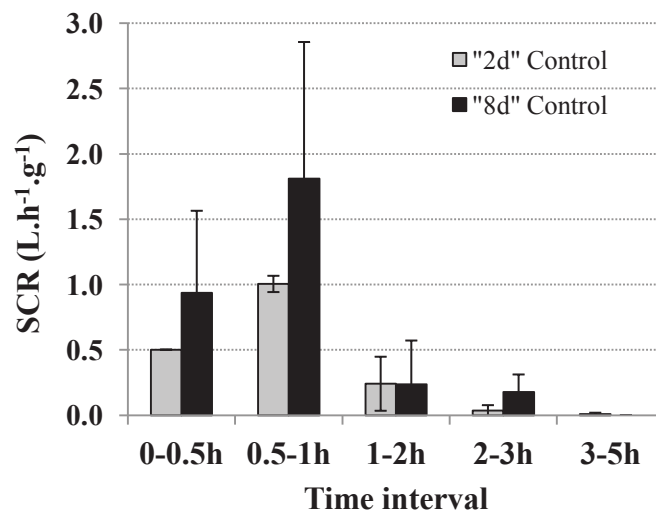


Figure 2 :Mean (±SE) of specific clearance rate (SCR) calculated in duplicate (N=2) on different time intervals from freshly collected *Ruditapes* sp.(unexposed to Port-Camargue). SCR was expressed in L h⁻¹ g⁻¹ dry weight.

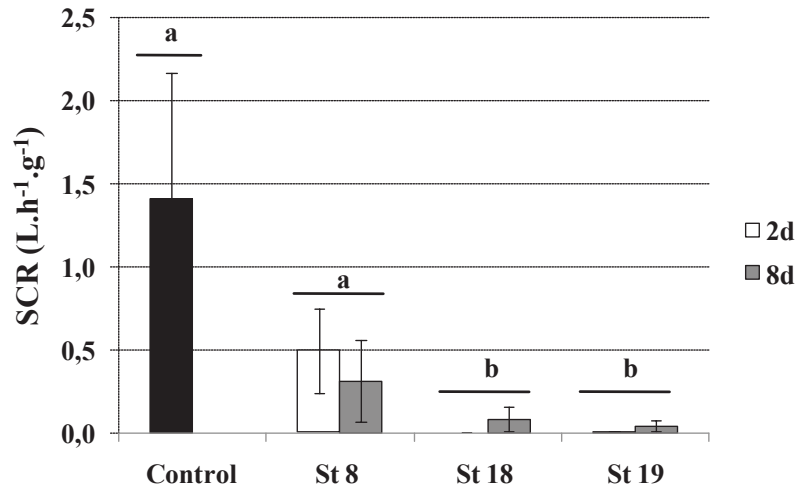


Figure 3 : Mean (\pm SE) of specific clearance rate (SCR) calculated from *Ruditapes* sp. exposed in the water column of Port-Camargue for 2 and 8 days at different sites (Stations 8, 18 and 19). SCR was expressed in $L\ h^{-1}\ g^{-1}$ dry weight. Treatments that were significantly different are depicted with different letters. For all treatment, N=3; for the control, N=4.

3.4 Effect of pollution on the symbiotic populations of *Loripes*

Loripes lacteus, as a symbiotic bivalve, relies mostly on the primary production of the symbionts for its nutritional requirements. Thus, filtration activity was not appropriate in the case of a symbiotic bivalve. The effect of a polymetallic pollution was investigated, for *Loripes*, on the cellular characteristics (relative cell size: SSC and genomic content: FL1) of the symbiotic population hosted in its gills. All the SSC values corresponding to host exposed in the port (Fig. 4), whatever the exposure time and the site, were significantly lower than the control (St 8, $p=0.0047$; St 18, $p=0.0012$, St 19, $p=0.0219$). The exposure time was not related with the decrease of SSC observed in all sites ($p=0.119$); but a significant effect of the stations (deployment in the port) was shown ($p=0.0011$). No significant difference was evidenced between SSC of each station compared together. It seems like the SSC of symbionts would be more affected by the deployment in the water column of the port rather than the effect of pollution gradient or incubation time. For FL1, corresponding to the genomic content of the symbiotic population, no effect could be noted in relation with the exposure time ($p=0.8158$) nor with the stations ($p=0.1402$) (Fig. 4). None of the FL1 values of *Loripes* exposed in the water column of the port were different from the control (Fig. 4). No mortality could be noted over the 90 individuals of *Loripes* deployed in Port-Camargue.

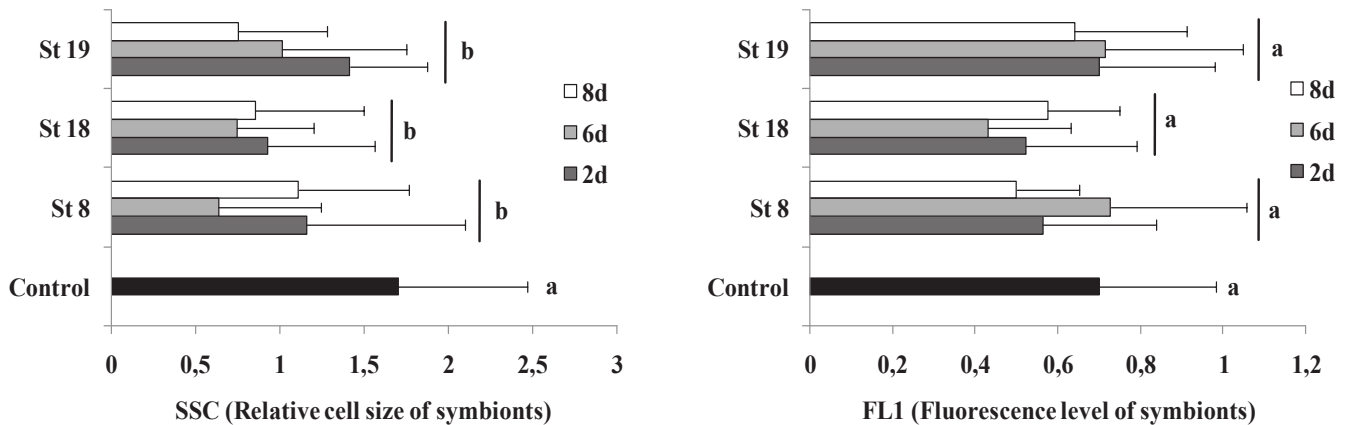


Figure 4 : Relative cell size (SSC) and genomic content (FL1) of symbiotic population of *Loripes* after exposure in the water column of Port-Camargue at different locations (St 8, 18 and 19) during 2, 6 and 8 days. Treatments that were significantly different are depicted with different letters. N varies between 4 and 10.

3.5 Metal accumulation in whole tissue of *Ruditapes* and *Loripes*

The deployment of *Ruditapes* in the water column of the port resulted for Cu only in an increase in the metal concentration of the whole tissue, higher for 8 days than for 2 days (Fig. 5). However, the Cu concentrations of *Ruditapes* exposed 8 days were significantly different from the control (p value < 0.05) whereas those for 2 days were not. But the Cu accumulation in whole tissue of *Ruditapes* was not related with the stations, i.e. gradient of pollution ($p=0.0587$) as for a given exposure time, the metal concentration was comparable for all stations. On the other hand, for *Loripes*, the Cu concentration increased with the incubation time ($p=0.011$) and according to the pollution gradient ($p=6.998e-05$) (Fig.6). For both species, the concentration of Zn did not change, compared to the control, whatever the exposure time and the site of deployment. For *Ruditapes*, the pattern of Mn and Fe concentrations were similar each other. During 2 days exposure, the concentrations of Mn and Fe in *Ruditapes* tissues approximately doubled at station 8 in comparison with control, but remained lower than the control at stations 18 and 19. No accumulation of Mn and Fe was observed for 8 days of exposure. For *Loripes*, no variation was observed for Mn and Fe concentrations in whole tissue whatever the incubation time and the site of exposure.

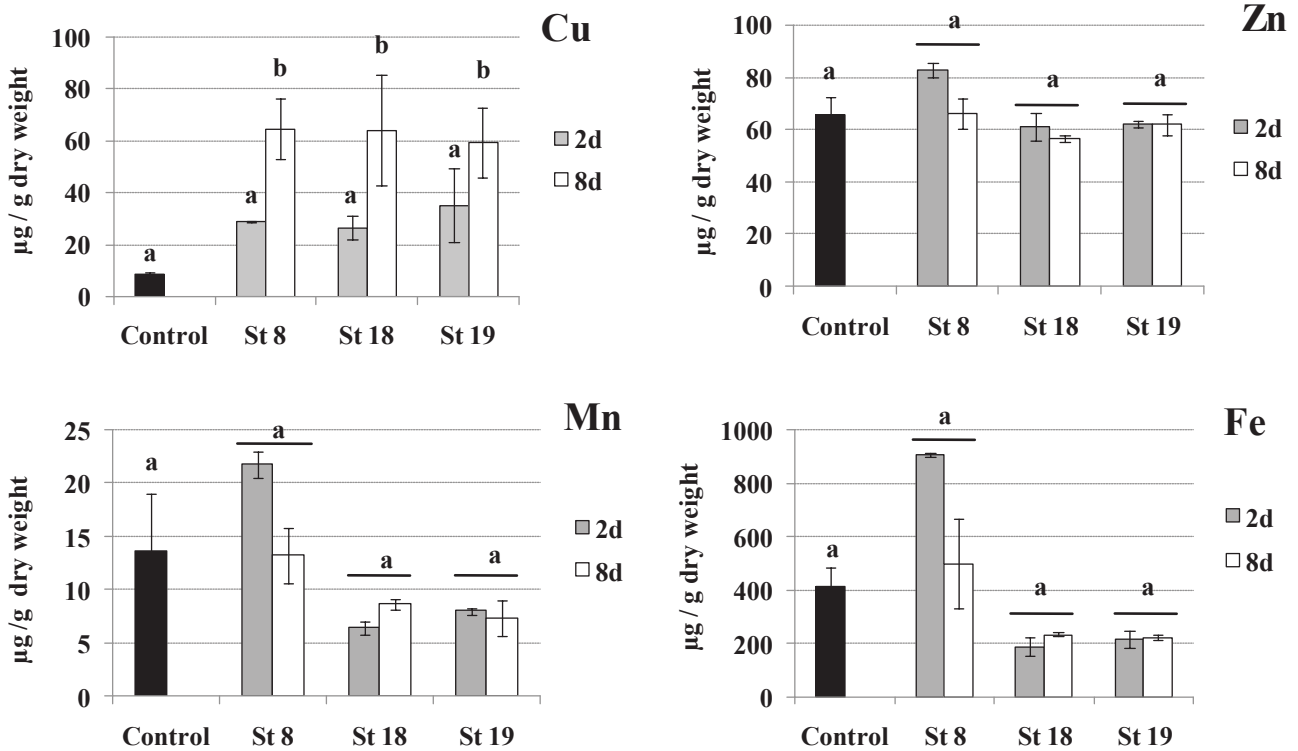


Figure 5 : Tissue concentrations (Mean \pm SE) of metals (Cu, Zn, Mn and Fe) in *Ruditapes sp.* after 2 and 8 days of deployment in the water column of Port-Camargue at different sites (Stations 8, 18 and 19). Treatments that were significantly different are depicted with different letters. N=3 for all treatments except at day 2 for S8 (N=2).

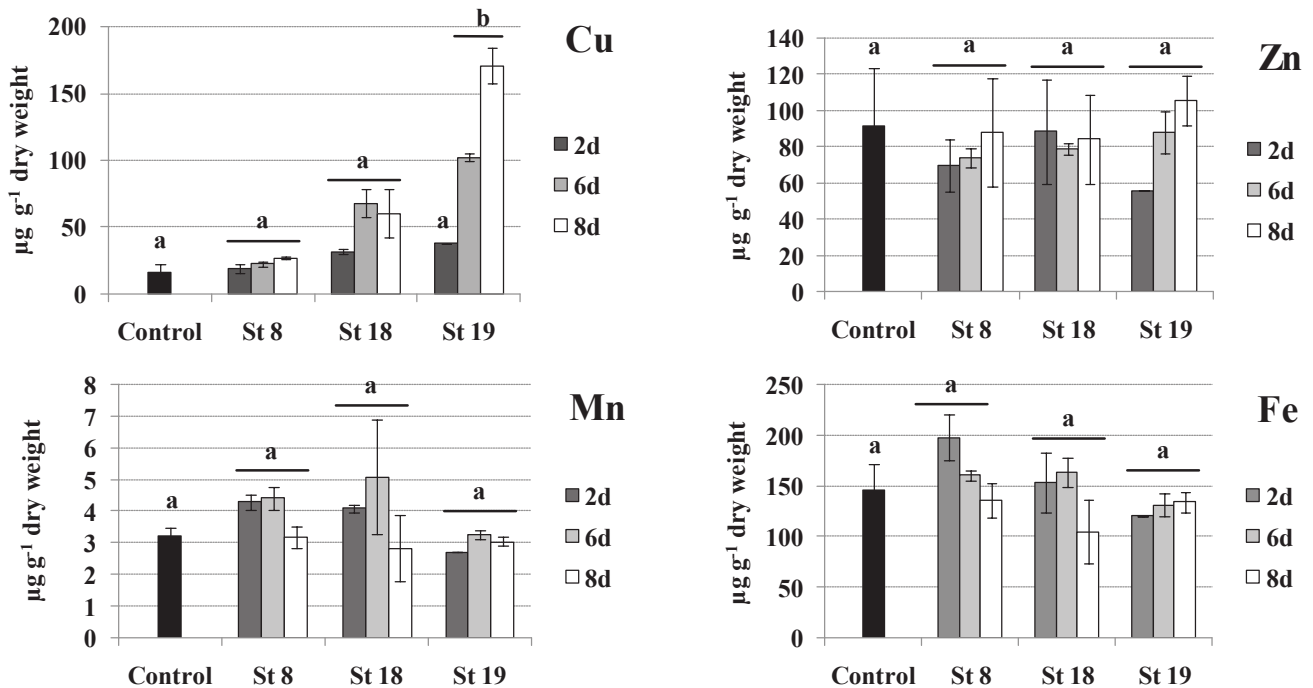


Figure 6 : Tissue concentrations (Mean \pm SE) of metals (Cu, Zn, Mn and Fe) in *Loripes sp.* after 2, 6 and 8 days of deployment in the water column of Port-Camargue at different sites (Stations 8, 18 and 19). Treatments that were significantly different are depicted with different letters. N=3 for all treatments except at day 2 for S18 (N=2) and S19 (N=1).

4. Discussion

The effect of a polymetallic (trace metals) contamination was investigated in this study using two bivalve species distinct by their respective nutrition mode. One could suggest that the filter-feeder bivalve (*Ruditapes sp*) could be exposed to the dissolved metal and particulate fractions whereas the symbiotic bivalve (*Loripes sp*) could be mainly exposed to the dissolved fraction. Beside the difference in the exposure pathway, the question arises about a possible difference in metal tolerance/toxicity between both species. The difference of the trophic status of both species makes difficult the direct comparison of physiological parameters. We investigated functional parameters to evaluate the toxicity of the water column of Port-Camargue i.e filtration rate as a physiological response for *Ruditapes* (Sobral & Widdows 1997) and cellular characteristics of symbionts hosted by *Loripes* (SSC and FL1), used as a proxy of symbionts' health (Caro et al. 2007). Bioaccumulation was the only common parameter, directly comparable between both species and suitable to evaluate the biological

quality of the polluted water (Roméo & Gnassia-Barelli 1995; Baudrimont et al. 2005; Serafim & Bebianno 2010).

Roesijadi (1980) demonstrated that bivalves accumulate Cu in proportion to their environmental levels. Clear relationships between labile metal concentrations and bioaccumulated concentration for various invertebrates' species (ragworms, blue mussel and the Japanese oyster) have shown that the labile fraction of a metal is the most bioavailable (Amiard et al. 2007). Furthermore enzymes activities are reduced (Isani et al. 2003) and growth is affected (Sobral & Widdows 1997) by concentration of Cu around $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in the environment of clams.

As filtration rate highlights the physiological status in bivalves (Manley 1983; Munari & Mistri 2007), this physiological parameter was tested for *Ruditapes decussatus* to biomonitor water toxicity of Port-Camargue. To minimize negative effects of experimental conditions, we used natural phytoplankton (instead of algal culture) in filtration experiments and we calculated the filtration rates based on the disappearance of pico-phytoplankton measured by flow cytometry. The concentration of pico-phytoplankton was around 1.10^5 cells mL^{-1} in natural seawater in July 2012 and was in the range of the concentrations of algal cultures found in the literature for experimental determination of filtration rates with benthic bivalves (Fernandes et al. 2007; Sobral & Widdows 2000). However, the filtration rates obtained for controls in our study ($1.4 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) were lower than those described by Sobral & Widdows (1997) for the same species (6 et $8 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$). Indeed, maximum clearance rate for this species ($8.3 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) was reached for larger particle sizes ($> 6\mu\text{m}$) than those chosen in our study (Sobral & Widdows 2000). Size preys is one of the factor influencing the filtration rates of bivalves (Dupuy et al. 2000; Nakamura 2001). But several other factors (as bivalve species, size of the individuals, larvae versus adult, turbidity, experimental design...) cause great variability on available filtration rates data (Riisgard 2001), which makes difficult the direct comparison of data. However, our goal was not to determine the clearance rate of *Ruditapes decussatus* but to examine the reliability of this functional parameter in response to a pollution gradient. In the experimental conditions of the study, the filtration rate of *Ruditapes* seems to be a good candidate to evaluate the polymetallic pollution as for 2 days of exposure, the decrease in the filtration rate follows the pollution gradient. Even at station 8 that depicts low metal concentrations compared to other locations, a clear impact on the physiology of the clam was demonstrated after two days of immersion, probably due to the synergistic interaction between metals especially Cu and Zn (Mamindy-Pajany et al. 2010), in addition to

the toxic effects of each metal (Viarengo 1985). These results are in agreement with those of Munari & Mistri (2007), showing a reduction in the clearance rate of *Ruditapes philippinarum* exposed to sublethal concentrations of Cu ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) released by antifouling paints. The high sensitivity of the filter-feeder species could be related with its trophic status, the individuals being exposed to both dissolved and particulate metallic pollution.

For the symbiotic species (*Loripes lacteus*), no effect could be observed even after 8 days of immersion in the water column of Port-Camargue on the physiological characteristics of symbionts at the most contaminated station (19). This suggests that the selected parameters relative size (SSC) and genomic content (FL1) of symbionts are not suitable to monitor the effect of metallic pollution. Nevertheless, we already demonstrated the suitability of SSC and FL1 of symbionts isolated from host (a tropical bivalve species) to investigate the effects of host starvation for several months (Caro et al. 2009). The intra-cellular localization of symbionts, inside bacteriocytes, could protect them from dissolved metal and prevent or delay metal toxicity. The weak part of filtration in symbiotic bivalve could limit the impact of particulate metal pollution. Another alternative could be potential detoxification mechanisms conferred by symbionts harboring bivalves, allowing the host to face high concentrations of metals without any toxic effects.

A part of the answer could come from bioaccumulation data obtained with *Loripes*, in comparison with *Ruditapes*. From our results, we demonstrated that *Loripes*, and to a lesser extent *Ruditapes*, was able to bio-accumulate Cu only, to approximately $171 \mu\text{g g}^{-1}$ and $64.5 \mu\text{g g}^{-1}$ of dry weight respectively. No toxic effect was evidenced for *Loripes* whereas *Ruditapes* was affected in its filtration rate. In highly contaminated sediment (Huelva, Spain), the concentration of metals in gill tissue of *Ruditapes philippinarum* can reach between 50 and $100 \mu\text{g Cu g}^{-1}$ of dry gill and between 60 and $120 \mu\text{g Zn g}^{-1}$ of dry gill (Martin-Diaz et al. 2008). Our results are in agreements with those of Romeo & Gnassia-Barelli (1995) showing that the filter-feeding bivalve *Ruditapes* was able to accumulate Cu to a high degree, proportionally with the exposure time, but with toxic effects on its physiology. Moreover, the concentration of metals of soft tissues of *Ruditapes* was greatly related with the level of sediment contamination (Baudrimont et al. 2005). The bioaccumulation of Cu in *Loripes* tissues was higher than that of *Ruditapes* which provides strong evidence of a better tolerance of the symbiotic species. Moreover, the bioaccumulation of Cu in *Loripes* needs a comparison with other symbiotic bivalves, which mainly live near hydrothermal sources. Hydrothermal fluids are generally considered as highly metal contaminated sites (Colaço et al. 2006), with

Cu concentration varying between 40 and 8900 $\mu\text{g L}^{-1}$ according to the different vent fluids. Although *Loripes* was immersed in relative low contaminated water (maximum 12.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cu for 8 days), the Cu concentration in its soft tissue (171 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry whole tissue) overcomes all the data found in the literature for gills of symbiotic bivalves (maximum 140 $\mu\text{g Cu g}^{-1}$ dry gill) (Colaço et al. 2006; Kadar et al. 2006; Cosson et al. 2008). This peculiar ability of this species to bioaccumulate Cu at high levels without apparent toxic effect probably originates in highly efficient detoxification mechanisms in both species, and in particular in *Loripes*. High concentration of Cu in bivalves can favor the production of ROS (reactive oxygen species) and subsequent oxidative damage. Metallothioneins (MT), generally involved in metal homeostasis and detoxification of metals (Roesijadi 1992), could be part of the detoxification process in both species, as already demonstrated for *Ruditapes decussatus* (Serafim & Bebianno 2009). These low-molecular weight proteins (MT) were also detected at high concentrations especially in gill and digestive gland of a symbiotic bivalve (*Bathymodiolus* sp), where metals accumulate preferentially (Rousse et al. 1998). But it is likely that, in symbiotic species harboring sulfur-oxidizing bacteria, additional ways of detoxification occurs. Pruski et al (1997) mentioned exceptional high amounts of sulfur-amino acids (taurine, hypotaurine and thiotaurine), with thiotaurine present at high concentration exclusively, in symbiont-containing tissues (*i.e.* gills). These authors conclude that the occurrence of high amounts of sulfur-amino acids was a common feature in deep-sea symbiotic organisms, whereas taurine was found in bivalve mollusks ubiquitously (Yoshikawa et al. 1997). These amino-acids acts as antioxidant agents against free radicals produced during sulfide oxidation by sulfur-oxidizing symbionts. As Cu and metals in general have a great affinity for cellular ligands rich in SH residues (Viarengo 1989; Taylor 1995), we assumed that the noteworthy ability of *Loripes* to accumulate Cu specifically could be related with a specific host composition in amino-acids, as a sulfur oxidizing symbiont bearing species. Such an efficient detoxification mechanism could explain the absence of toxic effects on symbionts, as suspected with the relative size and genomic content of symbionts unchanged after exposure to a polymetallic pollution. A possible role of symbiotic bacteria hosted in the gills of *Bathymodiolus azoricus* was mentioned in the processes of accumulation and detoxification of metals (Hardivillier et al. 2004). The underlying mechanisms remain unclear but bioaccumulation of Cu, Zn and Fe in endosymbionts themselves was demonstrated (Kadar et al. 2006). Anyway, we cannot rule out a potential and complementary role of a general antioxidant defense system, commonly found in bivalves (Cosson 2000) and deep-sea organisms (Company et al. 2006).

The common pattern of Cu bioaccumulation for both species, even at different rates, can be related with Cu speciation in the water column, which occurs mainly in a dissolved form (excepted at station 8). This dissolved form of Cu is the predominant potentially bioavailable fraction for bivalves as determined by DGT probes. Therefore, one can suggest that Cu enters the organism by diffusive transfer as no great difference occurs between the bioaccumulation in the filter-feeder species and the symbiotic species. Conversely Zn was not bioaccumulated by either species. For *Ruditapes*, only the accumulation of Mn and Fe was observed especially at station 8, after 2 days exposure. Both metals (Mn and Fe) are generally predominantly associated to particles in water; this indicates that the bioaccumulation of Mn and Fe, not observed for *Loripes*, was related with the filtration activity of *Ruditapes*, not yet impacted for 2 days of immersion in the less contaminated area. At stations 18 and 19, the concentrations of Mn and Fe in *Ruditapes* tissues for both exposure times were lower than the control. This indicates that the bioaccumulation of Mn and Fe in *Ruditapes* does not originate from dissolved forms but rather from particulate forms. The decrease in bioaccumulation occurring for *Ruditapes* in stations 18 and 19 compared to control indicates a probable depuration as soon as the bivalves stop filtration due to polluted water. We suspect the same mechanism in station 8, where bioaccumulation decrease from 2 to 8 days; the bivalves immersed during 8 days even in a weakly polluted water stop their filtration and subsequently depurate.

This distinctive accumulation of Mn and Fe especially at station 8, for 2 days exposure, will be in agreement with a metal contamination in relation with filtering activity of *Ruditapes* in the less contaminated site and for a short exposure time.

5. Conclusion

The exposure of *Ruditapes* and *Loripes*, different by their trophic status, to a polymetallic gradient highlights first similar responses in terms of bioaccumulation as they both accumulate Cu only among the metals investigated. On the other hand the capability of bioaccumulation of *Loripes* remains greater than *Ruditapes*, which could be in relation with the symbiotic status of *Loripes*.

Indeed, the symbiotic parameters (relative cell size and genomic content of intracellular bacterial symbionts) investigated for the first time to evaluate the effect of a polymetallic pollution confirms the high tolerance of this species as suspected by bioaccumulation. No effect on relative cell size and genomic content of symbionts was detected, even in the more

contaminated site. Of course metals consist only in a small fraction of the pollutant cocktail present in the water column of the port, meaning that the pollution pressure should be greater than that measured by metal concentrations. As a consequence, a bivalve with a symbiotic status should be carefully considered for metal pollution monitoring. On the contrary, the filter-feeding species (*Ruditapes*) could be a good candidate to investigate metal pollution, especially Cu, as their filtering activity remains highly sensitive even at weak levels of metal concentration. But for this species, bioaccumulation of Cu should not be considered as a suitable physiological parameter as the metabolic activity of filtration was rapidly (2 days) impacted from the entrance of the harbor (weakly contaminated) whereas bioaccumulation was not significantly impacted. So we cannot exclude a possible toxic effect of the pollution of Port-Camargue on the nearby ecosystems, depending on the trophic status on the biological species considered.

Acknowledgments

This study is a contribution of the Ecodredge-Med Project, jointly financed by the European Union (Feder Funds), the Region Languedoc-Roussillon and the French State (Fonds Uniques Interministeriels). The authors gratefully acknowledge Michel Cavailles, Director of Port-Camargue. Christine Dupuy is also acknowledged for their advices about the specific clearance rate data.

References

- Amiard JC, Amiard-Triquet C, Barka S, Pellerin J, Rainbow PS. Metallothioneins in aquatic invertebrates : their role in metal detoxification and their use as biomarkers. *Aquat Toxicol* 2006; 76:160-202.
- Birch GF. Sediment-bound metallic contaminants in Sydney's estuaries and adjacent offshore Australia. *Estuar Coast Shelf Sci* 1996;42:31-44.
- Baudrimont M, Schafer J, Marie V, Maury-Brachet R, Bosse C, Boudou A, Blanc G. Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the North medoc salt marshes (Gironde estuary, France). *Sci Total Environ* 2005;337:265-280.
- Briant N, Bancon-Montigny C, Elbaz-Poulichet F, Freydier R, Delpoux S, Cossa D. Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): Levels and contamination history. *Mar Pollut Bull* 2013;73:78-85.
- Caro A, Gros O, Got P, De Witt R, Troussellier M. Characterization of the population of the sulfur-oxidizing symbiont of *Codakia orbicularis* (Bivalvia, Lucinidae) by single cell analyses. *Appl Environ Microbiol* 2007;73(7):2101-2109.
- Caro A, Got P, Bouvy M, Troussellier M, Gros O. Effects of long-term starvation on a host bivalve (*Codakia orbicularis*, Lucinidae) and its symbiont population. *Appl Environ Microbiol* 2009; 75(10):3304-3313.
- Colaço A, Bustamante P, Fouquet Y, Sarradin PM, Serrao-Santos R. Bioaccumulation of Hg, Cu, and Zn in the Azores triple junction hydrothermal vent fields food web. *Chemosphere* 2006;65:2260-2267.
- Comber SDW, Gardner MJ, Boxall ABA. Survey of four marine antifouling constituents (copper, zinc, diuron and Irgarol 1051) in two UK estuaries. *J Environ Monit* 2002;4:417-425.
- Compagny R, Serafim A, Cosson R, Fiala-Medioni A, Dixon D, Bebianno M. Temporal variation in the antioxidant defence system and lipid peroxidation in the gills and mantle of hydrothermal vent mussel *Bathymodiolus azoricus*. *Deep-Sea Res I* 2006;53:1101-1116.
- Compagny R, Serafim A, Cosson R, Fiala-Medioni A, Camus L, Colaço A, Serrao-Santos R, Bebianno M. Antioxidant biochemical response to long-term copper exposure in *Bathymodiolus azoricus* from Menez-Gwen hydrothermal vent. *Sci Total Environ* 2008;389:407-417.
- Cosson RP. Bivalve metallothioneins as a biomarker of aquatic ecosystem pollution by trace metals: limits and perspectives. *Cell Molec Biol* 2000;46:295-309.
- Cosson RP, Thiébaud E, Company R, Castrec-Rouelle M, Colaço A, Martins I, Sarradin PM, Bebianno MJ. Spatial variation of metal bioaccumulation in the hydrothermal vent mussel *Bathymodiolus azoricus*. *Mar Environ Res* 2008;65:405-415.
- Damiens G, Mouneyrac C, Quiniou F, His E, Gnassia-Barelli M, Romeo M. Metal bioaccumulation and metallothionein concentrations in larvae of *Crassostrea gigas*. *Environ Pollut* 2006;140:492-499.
- Dupuy C, Vaquer A, Lam-Hoi T, Rougier C, Mazouni N, Lautier J, Collos Y, Le Gall S. Feeding rate of the oyster *Crassostrea gigas* in a natural planktonic community of the Mediterranean Thau lagoon. *Mar Ecol Progr Ser* 2000;205:171-184.
- Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ Int* 2004;30:937-980.
- Fernandes S, Sobral P, Van Duren L. Clearance rates of *Cerastoderma edule* under increasing current velocity. *Continental Shelf Res* 2007;27:1104-1115.
- Fowler BA. Intracellular compartmentation metals in aquatic organisms: roles in mechanisms of cell injury. *Environ Health Perspect* 1987;71:121-128.

- Gaetke LM, Chow CK. Copper toxicity, oxidative stress and antioxidant nutrients. *Toxicol* 2003;189:147-163.
- Haffner GD, Poulton DJ, Kohli B. Physical processes and eutrophication. *Water Resources Bull* 1982;18:457-464.
- Harris ED. Copper as a cofactor and regulator of Cu-Zn superoxide dismutase. *J Nutr* 1992;122:636S-40S.
- Hatje V, Apte SC, Hales LT, Birch GF. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Mar Poll Bull* 2003;46:719-730.
- Hatje V, Barros F, Figueiredo DG, Santos VLCS, Peso-Aguiar MC. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Mar Poll Bull* 2006;52:982-987.
- Hardivillier Y, Leignel V, Denis F, Uguen G, Cosson R, Lauhier M. Do organisms living around hydrothermal vent sites contain specific metallothioneins ? The case of the genus *Bathymodiolus* (Bivalves Mytilidae). *Comp Biochem Physiol Part C: Toxicol & Pharmacol* 2004;139 (1-3):111-118.
- Isani G, Monari M, Andreani G, Fabbri M, Carpena E. Effect of copper exposure on the antioxidant enzymes in bivalve mollusk *Scapharcaïna equivalvis*. *Veterin Res Com* 2003;27:691-693.
- Janssen H, Ertelt-Janssen U. Cytochemical demonstration of cadmium and iron in experimental blue mussels (*Mytilus edulis*). *Mikroskopy* 1983;40:329-340.
- Kadar E, Costa V, Santos R, Powell J. Tissue partitioning of micro-essential metals in the vent bivalve *Bathymodiolus azoricus* and associated organisms (endosymbiont bacteria and a parasite polychaete from geochemically distinct vents of the Mid-Atlantic Ridge. *J Sea Res* 2006;56:45-52.
- Lesser MP. Oxidative stress in marine environments : biochemistry and physiological ecology. *Annu Rev Physiol* 2006;68:253-78.
- Mamindy-Pajany Y, Libralato G, Roméo M, Hurel C, Losso C, Ghirardini V, Marmier N. Ecotoxicological evaluation of Mediterranean dredged sediment ports based on elutriates with oyster embryotoxicity tests after composting process. *Wat Res* 2010; 44:1986-1994.
- Manley AR. The effects of copper on the behavior, respiration, filtration and ventilation activity of *Mytilus edulis*. *J Mar Biol Assoc UK*. 1983;63:205-222.
- Martin-Diaz ML, Jimenez-Tenori N, Sales D, DelValls TA. Accumulation and histopathological damage in the clam *Ruditapes philippinarum* and the crab *Carcinus maenas* to assess sediment toxicity in Spanish ports. *Chemosphere* 2008;71:1916-1927.
- Mason AZ, Simkiss K, Ryan KP. The ultra structural localization of metals in specimens of *Littorina littorea* collected from clean and polluted sites. *J Mar Biol Assoc UK* 1984;64:699-720.
- Munari C, Mistri M. Effect of copper on the scope for growth of clams (*Tapes philippinarum*) from a farming area in the Northern Adriatic Sea. *Mar Environ Res* 2007;64:347-357.
- Nakamura Y. Filtration rates of the Manila clam, *Ruditapes philippinarum*: dependence on prey items including bacteria and picocyanobacteria. *J Exp Mar BiolEcol* 2001. 266: 181-192.
- Poulton DJ. Trace contaminant status of Hamilton harbour. *J Great Lakes Res* 1987;13-2:193-201.
- Pruski A, Fiala-Medioni A, Colomines JC. High amounts of sulphur-amino acids in three symbiotic mytilid bivalves from deep benthic communities. *CR Académie Sciences Paris* 1997;320:791-796.
- R Development Core Team (2011) R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: Foundation for Statistical Computing. <http://www.r-project.org/>.
- Riisgard, HU. The stony road to reliable filtration rate measurements in bivalves : a reply. *Mar Ecol Progr Ser* 2001;215:307-310.

- Roesijadi, G. Influence of copper on the clam *Protothaca staminea*: effects on gills and occurrence of copper-binding proteins. *Biol Bull* 1980;158(2): 233-247.
- Roesijadi G. Uptake and incorporation of mercury into mercury-binding proteins of gills of *Mytilus edulis* as a function of time. *Mar Biol* 1982;66:151-157.
- Roesijadi G. Metallothioneins in metal regulation and toxicity in aquatic animals. *Aquat Toxicol* 1992; 22:81-114.
- Roesijadi G, Unger ME. Cadmium uptake in gills of the mollusk *Crassostrea virginica* and inhibition by calcium channel blocker. *Aquat Toxicol* 1993;24:195-206.
- Roméo M, Gnassia-Barelli M. Metal distribution in different tissues and in subcellular fractions of the Mediterranean clam *Ruditapes decussatus* treated with cadmium, copper, or zinc. *Comp Biochem Physiol* 1995; 111(3): 457-463.
- Rousse N, Boulegue J, Cosson R, Fiala-Medioni A. Bioaccumulation of metals within the hydrothermal mytilidae *Bathymodiolus* sp. from the mid-atlantic Ridge. *Oceanol Acta* 1998; (21) 4: 597-607.
- Schiff K, Diehl D, Valkirs A. Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. *Mar Poll Bull* 2004;48:371-377.
- Serafim A, Bebianno MJ. Metallothionein role in the kinetic model of copper accumulation and elimination in the clam *Ruditapes decussatus*. *Environ Res* 2009;109:390-399.
- Serafim A, Bebianno MJ. Effect of a polymetallic mixture on metal accumulation and metallothionein response in the clam *Ruditapes decussatus*. *Aquat Toxicol* 2010;99:370-378.
- Sobral P, Widdows J. Influence of hypoxia and anoxia on the physiological responses of the clam *Ruditapes decussatus* from southern Portugal. *Mar Biol* 1997;127:455-461.
- Sobral P, Widdows J. Effects of increasing current velocity, turbidity and particle-size selection on the feeding activity and scope for growth of *Ruditapes decussatus* from Ria Formosa, southern Portugal. *J Exp Mar Biol Ecol* 2000;245:111-125.
- Taylor MG. Mechanisms of metal immobilization and transport in cells. In: *Cell biology in environmental toxicology*. Carajaville MP, editor. Bilbao, Spain: University of the Basque Country Press. p 155-170.
- Turner A, Barrett M, Brown M. Processing in antifouling paint particles by *Mytilus edulis*. *Environ Poll* 2009;157:215-220.
- Valkirs A, Seligman P, Haslbeck E, Caso J. Measurements of copper release rates from antifouling paint under laboratory and *in situ* conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Mar Poll Bull* 2003;46:763-779.
- Viarengo A. Biochemical effects of trace metals. *Mar Poll Bull* 1985;16:153-158.
- Viarengo A. Heavy metals in marine invertebrates: mechanisms of regulation and toxicity at the level. *Rev Aquat Sc* 1989;1:295-317.
- Viarengo A, Ponzano E, Dondero F, Fabbri R. A simple spectrophotometric method for metallothionein evaluation in marine organisms: an application to Mediterranean and Antarctic mollusks. *Mar Environ Res* 1997;44:69-84.
- Wang W-X, Fisher SN, Luoma SN. Kinetic determination of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Mar Ecol Prog Series* 1996;140:91-113.
- Winston GW, Livingstone DR, Lips F. Oxygen reduction metabolism by the digestive gland of the common marine mussel, *Mytilus edulis*. *J Exp Zool* 1990;255:296-308.
- Yoshikawa T, Naito Y, Masui K, Fujii T, Boku Y, Nakagawa S, Yoshida N, Kondo M. Free radical-scavenging activity of *Crassostrea gigas* extract (JCOE). *Biomedicine and Pharmacotherapy* 1997;51:328-332.

Chapitre V :

Les isotopes stables du Cu: traceurs
des sources de pollution ou des
processus géochimiques?

Chapitre V - Les isotopes stables du Cu: traceurs des sources de pollution ou des processus géochimiques?

Ce chapitre présente les travaux effectués en géochimie isotopique du Cu. Port-Camargue est un système relativement simple où une seule source anthropique du Cu (peintures antifouling) se mélange à la source naturelle. L'objectif de l'étude était de voir si la composition isotopique du Cu reflétait un mélange de ces sources ou des processus biogéochimiques. Dans ce but, la signature isotopique des peintures antifouling a été caractérisée. Ensuite la composition isotopique du Cu a été déterminée dans des carottes de sédiment.

Les résultats individualisent bien un pôle anthropique de Cu caractérisé par un $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0.54 \pm 0.03\text{‰}$) comparé aux signatures du fond géochimique de Port-Camargue ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.00 \pm 0.05\text{‰}$). Lorsque les sédiments ont des concentrations en Cu extrêmement élevées comme c'est le cas dans les sédiments de surface près des zones techniques de Port-Camargue, les $\delta^{65}\text{Cu}$ observés sont plus élevés que ceux observés dans les sédiments moins contaminés trouvés en profondeur. Ces signatures reflètent probablement l'influence de processus biogéochimiques lors de la diagenèse précoce et en particulier ceux liés à la réduction du Cu et son immobilisation avec les sulfures.

1. Introduction

L'avènement des techniques d'analyses telles l'ICP-MS MultiCollecteur a permis la détermination des signatures isotopiques des métaux de transition (*e.g.* Fe, Cu, Zn, Mo et Cd) et notamment celle des isotopes du Cu (*e.g.* Maréchal et al. 1999; Albarède 2004). Les isotopes stables de Cu ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$) présentent une large gamme de fractionnement dans les milieux naturels laissant entrevoir leur utilisation dans la détermination de processus ou comme traceurs de sources (Weiss et al. 2008).

Plusieurs études ont démontré que les processus à hautes températures n'induisent pas de fractionnement isotopique important du Cu (Archer & Vance 2004; Albarède 2004; Markl et al. 2006; Othman et al. 2006; Herzog & Moynier 2009; Li et al. 2010; Moynier et al. 2010; Liu et al. 2014). En revanche, les minéraux formés par des processus en milieu aqueux basses températures présentent des différences de composition isotopique importantes (Gale et al. 1999; Marechal et al. 1999; Zhu et al. 2000; Marechal & Albarède 2002; Larson et al. 2003; Graham et al. 2004; Bigalke et al. 2010; Weinstein et al. 2011). De nombreux processus biogéochimiques peuvent fractionner les isotopes du Cu. L'oxydation d'un minéral Cu(I) mène systématiquement à un enrichissement en isotope lourd du minéral Cu(II) formé (Zhu et al. 2002a; Rouxel et al. 2004; Markl et al. 2006). L'adsorption à la surface de particules entraîne également un fractionnement isotopique. L'isotope lourd (^{65}Cu) est préférentiellement adsorbé pendant une adsorption abiotique (oxy(hydr)oxydes, parois de cellules mortes, acides humiques) avec une augmentation relative jusqu'à 1‰ par rapport à la solution. A l'inverse, il a été observé une incorporation préférentielle de l'isotope ^{63}Cu lors de l'internalisation de Cu par des bactéries et autres microorganismes (Zhu et al. 2002b; Navarrete et al. 2011).

Les études utilisant les isotopes du cuivre sont principalement focalisées sur l'identification ou la compréhension des processus ayant cours dans l'environnement, mais très peu s'intéressent au potentiel des isotopes du cuivre comme traceurs de sources. El Azzi et al. (2013) ont utilisé les isotopes du cuivre pour distinguer les sources naturelles et anthropiques du Cu lors de crues dans un bassin versant viticole. Cette étude montre que la signature isotopique du Cu dans un échantillon total de sol n'est pas suffisante pour identifier l'origine du Cu mais que combinée à des extractions séquentielles, elle constitue un outil puissant pour

comprendre la partition et la mobilité du Cu dans l'environnement et donc potentiellement dans les sédiments.

Le but de cette étude était de tester l'outil isotopique comme traceur des sources de Cu dans un système possédant une source de Cu anthropique liée à l'utilisation intensive du Cu comme agent antifouling dans les peintures pour bateaux. Ce système est relativement simple puisque cette source est largement prédominante. Pour cela, les signatures isotopiques du cuivre ont été mesurées dans des carottes de sédiments de Port-Camargue ayant enregistré l'historique de la pollution en Cu du port depuis sa construction (Briant et al. 2013). Des analyses ont également été réalisées dans des peintures antifouling à base de cuivre de différentes marques, des boues de la cuve de rétention des zones de carénage des bateaux et d'un échantillon peu contaminé du fleuve Vidourle qui se jette dans la mer à proximité de Port-Camargue.

2. Matériels et méthodes

2.1 Echantillonnage

Une campagne de carottage a été réalisée en septembre 2011 sur le site de Port-Camargue, à dix stations (Briant et al. 2013). Après analyse des concentrations en Cu, quatre carottes, qui présentaient des degrés de contamination en Cu différents dans les niveaux de surface (voir Chap II, Briant et al. 2013) ont été sélectionnées pour l'étude de la composition isotopique du Cu. La figure 1, présente la localisation des carottes dans le port.

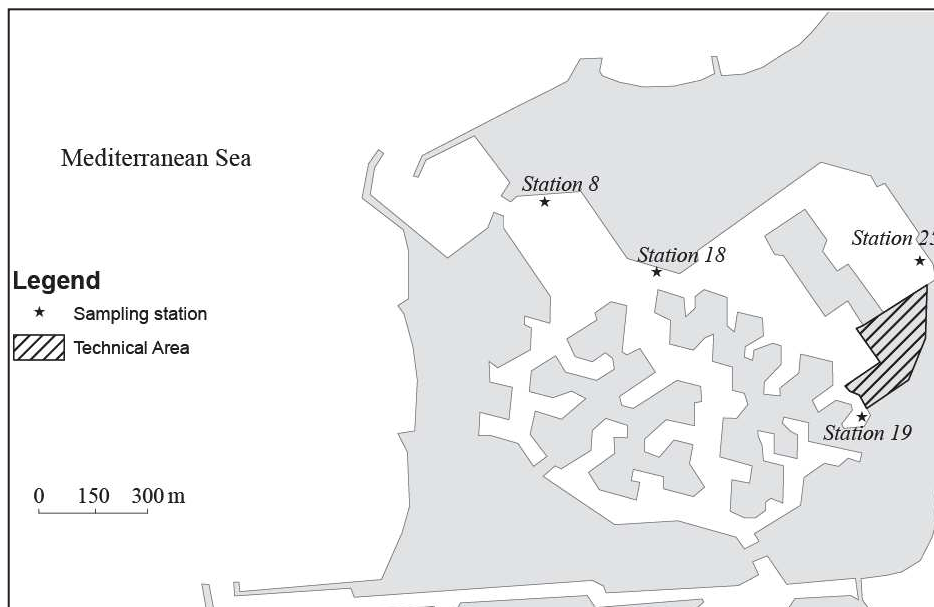


Figure 1 : Carte de Port-Camargue et localisation des prélèvements.

Après le prélèvement, les carottes ont été découpées en tranches de 2 cm d'épaisseur. La fraction $<63 \mu\text{m}$ a été séparée par tamisage par voie humide, congelée et lyophilisée, puis broyée dans un mortier en agate.

Un échantillon de sédiment du fleuve Vidourle situé au nord de Port-Camargue et des boues des bassins de décantation de la zone technique n°19 où sont effectuées les opérations de carénage et de peinture des bateaux ont également été prélevés.

Des échantillons de peinture antifouling de trois marques différentes (Veneziani®, International® et Hempel®) ont été collectés. Il s'agissait de peintures neuves et n'ayant subi aucune altération. Les trois peintures possédaient les mêmes composés cuivrés (oxydes et thiocyanate de cuivre).

2.2 Préparation des échantillons

L'ensemble des manipulations (digestions, filtrations, séparations sur résine) ont été réalisées dans une salle blanche de classe 10000 équipée de postes de travail en classe 100 et en utilisant du matériel ultra-propre préalablement décontaminé à l'acide nitrique (pour analyse 65%, Merck Millipore ©).

Avant analyse 100 mg de boue de décantation ou de la fraction $<63 \mu\text{m}$ des sédiments ont été mis en solution dans un mélange de HF (Suprapur 40%, Merck), HNO_3 (Suprapur 65%, Merck). 100 mg de peinture ont été solubilisés dans HNO_3 (Suprapur 65%, Merck). Ces mises en solution ont été réalisées à l'aide d'un système micro-onde mono-cavité avec passeur automatique (SPD et passeur Explorer, CEM μwaves) à une température de 180°C .

2.3 Purification chimique de Cu et Zn

Le protocole utilisé afin de séparer le Cu de la matrice de l'échantillon s'inspire de la méthode développée par Maréchal et al. (1999). Les solutions obtenues par digestion acide ont été évaporées à sec et reprises avec 1 mL d'une solution de HCl 7N (Suprapur Merck®) et 0,001% d' H_2O_2 . Elles ont été diluées de manière à avoir une concentration de Cu d'environ $1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. La solution a ensuite été chargée sur des colonnes en polypropylène contenant 1.6 mL de résine échangeuse d'anions AG MP-1 (100-200 mesh, Chloride form ($75\text{-}15 \mu\text{m}$), Biorad®). Après élution de la matrice avec 6 mL d'une solution de HCl 7N et H_2O_2 0.001%, le Cu a été élué avec 24 mL d'une solution de HCl 7N et H_2O_2 0.001%. Une deuxième

séparation a été effectuée afin de s'assurer de la pureté de l'échantillon, des éléments de la matrice pouvant être en partie élués avec le cuivre (Borrok et al. 2007). Les éluats de purification ont été analysés à l'ICP-MS avant l'analyse aux MC-ICP-MS afin de vérifier l'absence d'éléments résiduels issus de la matrice (Na, Ca, Ni...) qui pourraient induire un effet de matrice et biaiser la mesure des rapports isotopiques (Maréchal et al. 1999). La séparation sur la colonne échangeuse d'ions pouvant induire un fractionnement isotopique (Marechal & Albarède 2002), seuls les échantillons pour lesquels le rendement de séparation était de $100\pm 10\%$ ont été conservés. Des blancs de séparation chimiques (solutions d'eau MilliQ) ont été réalisés suivant le même protocole. Leurs contributions est négligeable ($< 1\%$) par rapport aux concentrations de cuivre et de zinc dans les échantillons.

2.4 Détermination des concentrations en Cu

L'analyse des concentrations des métaux traces dans les solutions mères ainsi que dans les éluats a été effectuée par ICP-MS, X Series II (Thermo Scientific®), équipée d'une chambre à cellule de collision au laboratoire HydroSciences Montpellier. Une solution contenant de l'indium et du bismuth a été injectée en ligne afin de corriger la dérive instrumentale. Les limites de détection pour le sédiment sont de $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Cu et $0.045 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Zn. Un matériau de référence PACS-2 (sédiments marins certifiés du Conseil National de la Recherche Canadienne) a été préparé et analysé dans les mêmes conditions que les échantillons afin de vérifier la précision analytique et le rendement des minéralisations. Les concentrations mesurées ($n=10$) sont en accord avec les valeurs recommandées à $\pm 5\%$. Des analyses réalisées sur des blancs ($n=15$) ont montré que la contamination des échantillons pendant la minéralisation était négligeable ($< 0.01\%$) comparée aux concentrations mesurées.

2.5 Détermination de la composition isotopique du Cu (MC-ICP-MS)

La composition isotopique du Cu a été mesurée à Toulouse au laboratoire GET (GéoSciences Environnement Toulouse) sur un MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) Neptune (Thermo Scientific®) (Fonctionnement en Annexe IV). Plusieurs facteurs peuvent affecter la fiabilité des analyses. Il est important de les identifier et de les corriger.

2.5.1 Interférences et effets de matrices

La composition chimique de l'échantillon à analyser peut potentiellement avoir une influence à la fois sur la mesure (interférence isobarique et/ou polyatomiques) et sur l'ionisation de

l'élément d'intérêt (effet de matrice). La purification chimique permet d'éliminer les interférences et les effets de matrice en séparant le cuivre des éléments majeurs composant la matrice (Na, Mg, Al, Fe, Ca, Mn...).

2.5.2 Calcul de la signature isotopique $\delta^{65}\text{Cu}$:

L'introduction de l'échantillon, l'extraction d'ions à partir du plasma, et / ou le processus de transport des ions à l'intérieur de l'appareil peuvent également modifier la valeur isotopique mesurée. Ce phénomène est généralement nommé « le biais de masse » et doit être mesuré et corrigé, sans quoi, les résultats isotopiques sont faux. La correction du biais de masse pour le rapport $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ se fait grâce à l'ajout d'un étalon interne, le zinc (Maréchal et al. 1999). Une fois le biais de masse corrigé, la signature isotopique du cuivre des échantillons est exprimée en déviation par rapport à la valeur isotopique d'une solution standard de référence : notation $\delta^{65}\text{Cu}$ en ‰ (direct Standard-Sample Bracketing, Zhu et al. 2000).

2.5.3 Correction du biais de masse par la méthode de l'étalon interne

La méthode du standard interne consiste à ajouter un élément proche chimiquement de celui que l'on étudie, dans les échantillons et les standards mesurés. Cet élément a donc un comportement similaire dans le MC-ICP-MS et permet de corriger des variations de biais de masse pendant la mesure de l'échantillon. Afin de corriger ce biais de masse instrumental, une solution standard mono-élémentaire de Zn (JMC 3-0749L) fournie par le groupe de l'ENS à Lyon, a été ajoutée aux échantillons contenant les fractions de Cu purifiées.

On considère que le biais de masse noté 'f' est identique entre le zinc (f_{Zn}) et le cuivre (f_{Cu}) : $f_{\text{Zn}} = f_{\text{Cu}}$ et on utilise la loi exponentielle pour corriger le rapport isotopique mesuré. Trois lois sont couramment utilisées pour décrire le biais de masse à l'intérieur d'un spectromètre de masse : la loi linéaire, la loi de puissance et la loi exponentielle. La méthode utilisée dans notre étude pour corriger le biais de masse fut la loi exponentielle comme décrit dans la publication de Maréchal et al. (1999).

Le rapport isotopique $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ mesuré, r_{Zn} peut s'exprimer selon l'équation suivante (1) :

$$r_{\text{Zn}} = R_{\text{Zn}} \left(\frac{66}{64} \right)^{f_{\text{Zn}}} \quad (1)$$

Le rapport isotopique $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ mesuré, r_{Cu} peut s'exprimer selon l'équation 2:

$$r_{Cu} = R_{Cu} \left(\frac{65}{63} \right)^{f_{Cu}} \quad (2)$$

Où R_{Zn} et R_{Cu} représente les rapports isotopiques $^{66}Zn/^{64}Zn$ et $^{65}Cu/^{63}Cu$ vrais (nous avons utilisé la valeur suivante $^{66}Zn/^{64}Zn = 0.57372$ pour la solution standard mono-élémentaire de Zn (JMC 3-0749L)). 63, 64, 65, 66 représentent les masses exactes des différents isotopes du cuivre et du zinc.

Grace à l'équation (1), et en considérant que $f_{Cu} = f_{Zn}$, on calcule le biais de masse f_{Zn} et on l'injecte dans l'équation (2) pour calculer le rapport isotopique $^{65}Cu/^{63}Cu$ vrai R_{Cu} (Equation 3) :

$$R_{Cu} = r_{Cu} / \left(\frac{65}{63} \right)^{f_{Zn}} \quad (3)$$

La solution de référence utilisée pour les analyses est composée d'un mélange d'une solution mono-élémentaire de Cu (NIST 976) et de Zn (JMC 3-0749L). Cette solution a été analysée tous les deux échantillons comme standard de référence pour le cuivre (la présence de Zn dans le standard permet de corriger les rapports isotopiques de Cu du biais de masse instrumental comme dans les échantillons). Les concentrations de Cu et Zn dans les échantillons et les standards ont été ajustés à la même valeur ($300 \pm 30 \mu g L^{-1}$), Archer et al. (2004) ayant rapporté qu'une différence de concentration entre le Zn et Cu induit des modifications du biais de masse.

L'écart entre le rapport $^{65}Cu/^{63}Cu$ corrigé du biais de masse dans un échantillon et dans un standard de référence (NIST 976) noté $\delta^{65}Cu$ exprimé en ‰ est calculé en utilisant la formule suivante (Equation 4):

$$\delta^{65}Cu = \left[\frac{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{Ech}}{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{Standard}} - 1 \right] \times 1000 \quad (4)$$

Où $(^{65}Cu/^{63}Cu)_{standard}$ correspond à la composition isotopique moyenne corrigée du biais de masse des deux standards encadrant l'échantillon. $(^{65}Cu/^{63}Cu)_{ech}$ correspond à la composition isotopique moyenne de l'échantillon.

Afin de tester la reproductibilité des analyses, le matériau de référence sédiment marin PACS-2 a été analysé en suivant la même procédure que pour les échantillons.

Le résultat des analyses donne une signature $\delta^{65}\text{Cu} = 0.11 \pm 0.025\text{‰}$ pour le matériau de référence PACS-2 (n=6).

3. Résultats

Les concentrations en Cu ainsi que le $\delta^{65}\text{Cu}$ dans les peintures, les cuves de rétention des bassins de décantation et le sédiment du Vidourle sont présentés dans le Tableau I.

Tableau I : Concentrations de Cu, $\delta^{65}\text{Cu}$ dans les peintures antifouling, les boues des bassins de rétention des zones techniques de Port-Camargue et les sédiments du Vidourle.

Echantillon	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	σ (‰)
Peintures antifouling			
<i>Veneziani</i>	1656	0.59	0.05
<i>International</i>	1296	0.53	0.03
<i>Hempel</i>	1154	0.49	0.01
Boues cuve de rétention	30260	0.56	0.04
Sédiment du Vidourle	31	0.00	0.01

Les peintures antifouling sont toutes dans la même gamme de concentration en Cu (autour de 0.1- 0.2% de Cu) et un pôle isotopique propre aux peintures antifouling peut être dégagé avec des $\delta^{65}\text{Cu}$ compris entre 0.49 ± 0.01 et $0.59 \pm 0.05\text{‰}$. Avec un $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0.56 \pm 0.04\text{‰}$, la composition isotopique du Cu des boues des cuves de rétention très polluées (concentration en Cu autour de $30000 \mu\text{g g}^{-1}$) s'inscrit dans ce pôle. Les boues des cuves concentrent à la fois les métaux dissous ainsi que les particules de peintures antifouling.

Le Cu du sédiment du Vidourle très faiblement contaminé en Cu ($31 \mu\text{g g}^{-1}$), présente une valeur très différente avec un $\delta^{65}\text{Cu}$ de 0.00‰ .

Les quatre carottes étudiées présentent des concentrations en Cu plus élevées dans les niveaux de surface (entre 0 et 10 cm) qu'en dessous. Dans ces niveaux de surface, les concentrations en Cu maximales sont de $130 \mu\text{g g}^{-1}$ (carotte 8), $403 \mu\text{g g}^{-1}$ (carotte 25), $1090 \mu\text{g g}^{-1}$ (carotte 18) et $1961 \mu\text{g g}^{-1}$ (carotte 19). Les concentrations se stabilisent autour de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ à partir de 9 cm pour la carotte 8 et autour de $15 \mu\text{g g}^{-1}$ à partir de 15 cm pour la carotte 25. Pour cette dernière, ces concentrations faibles comparées à la moyenne de la croûte terrestre ($25 \mu\text{g g}^{-1}$, Taylor & McLennan 1985) peuvent être considérées comme représentatives du fond géochimique local. Dans la carotte 19, après un pic de concentration ($1961 \mu\text{g g}^{-1}$) à 7 cm de

profondeur, les concentrations décroissent régulièrement pour atteindre $76 \mu\text{g g}^{-1}$ à 33 cm de profondeur. Les signatures isotopiques varient pour l'ensemble des échantillons de sédiment de $-0.13 \pm 0.01\text{‰}$ à $+0.44 \pm 0.02\text{‰}$.

Ces signatures isotopiques (Fig.2) sont presque constantes ($-0.06 \pm 0.05\text{‰}$) dans la carotte 8 en dessous de 10 cm de profondeur. Il en est de même dans la carotte 25 en dessous de 7 cm de profondeur avec des valeurs de $\delta^{65}\text{Cu}$ de $0.00 \pm 0.05\text{‰}$. Dans la carotte 18, les signatures isotopiques diminuent avec la profondeur. Les signatures passent de $0.23 \pm 0.04\text{‰}$ à la surface à $-0.13 \pm 0.01\text{‰}$ à 17 cm de profondeur. Dans la carotte 19, la valeur maximale de $\delta^{65}\text{Cu}$ est de $0.44 \pm 0.02\text{‰}$ à 7 cm de profondeur où le sédiment est le plus contaminé. Ensuite, les signatures isotopiques diminuent en lien avec la profondeur et les concentrations jusqu'à -24 cm. Les valeurs observées en dessous de 10 cm ($0.01 \pm 0.05\text{‰}$) dans les carottes peuvent être considérées comme peu variables, exception faite des signatures isotopiques observées à 31 cm de profondeur dans la carotte 19 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.25 \pm 0.01\text{‰}$). De manière générale, seuls les échantillons de surface (>10 cm) présentent des variations significatives de composition isotopique. Dans ces échantillons, on observe une augmentation du $\delta^{65}\text{Cu}$ avec les concentrations, particulièrement visible dans la carotte 19 qui est extrêmement polluée par les peintures antifouling.

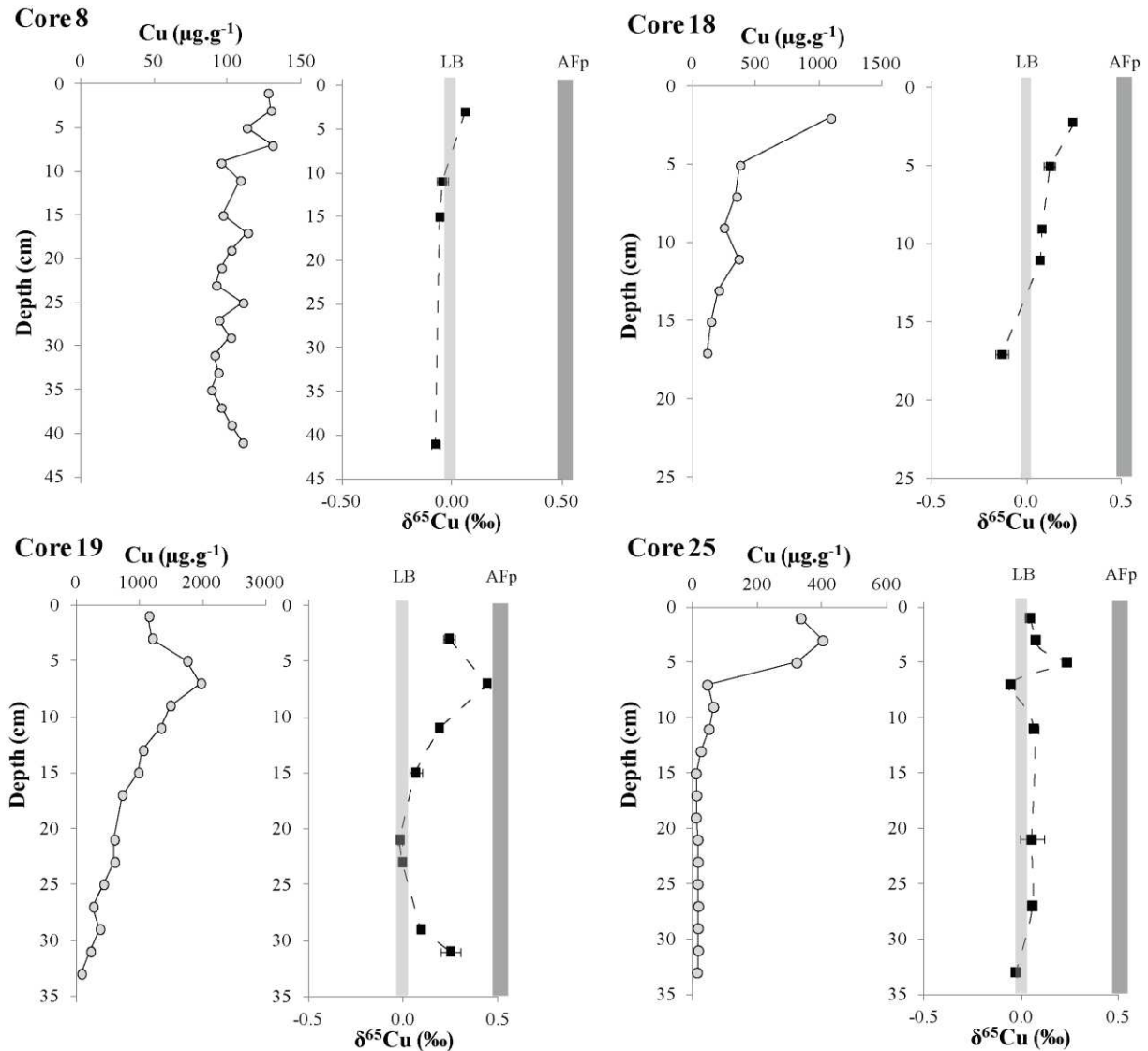


Figure 2 : Concentrations en Cu et $\delta^{65}\text{Cu}$ en fonction de la profondeur dans les carottes 8, 19 et 25. LB=gamme isotopique du « local background » et AFp= gamme isotopique des peintures antifouling.

4. Discussion

Les signatures isotopiques du Cu dans les sédiments de Port-Camargue (Figure 3) sont dans la gamme de variation de celles obtenues par Maréchal et al. (1999) dans des sédiments océaniques (de -0.09‰ en Méditerranée à 0.35‰ dans l'Atlantique) par Vance et al. (2008), Thompson & Ellwood (2014) dans les particules en suspension océaniques et par Asael et al. (2007) dans les roches sédimentaires (Fig. 5.4). Elles sont inférieures à celles rapportées dans les eaux océaniques ($\delta^{65}\text{Cu}$ de 0.5 à 1.5‰, Vance et al. 2008 ; Little et al. 2014 ; Thompson & Ellwood 2014)

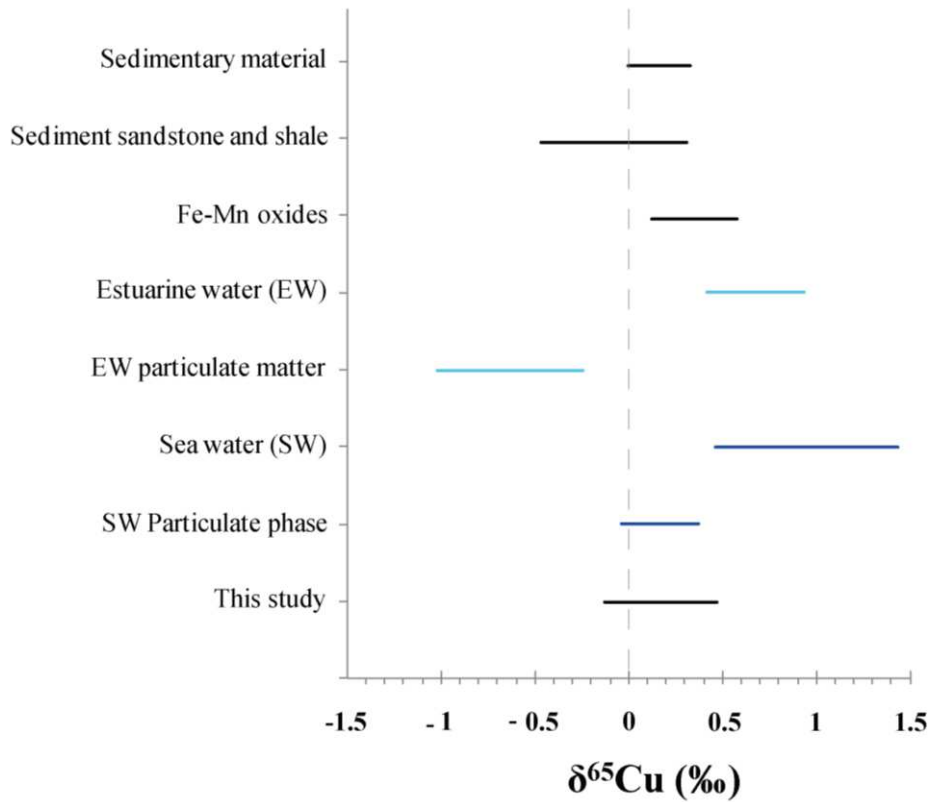


Figure 3 : Gamme des compositions isotopiques du cuivre dans différents matériaux terrestres. (Maréchal et al. 1999; Asael et al. 2007; Little et al. 2014; Vance et al. 2008; Borrok et al. 2008; Thompson & Ellwood 2014).

Les variations de composition isotopique du Cu en fonction de l'inverse de la concentration (Fig.4) permettent de distinguer deux pôles. Le premier regroupe les échantillons de la cuve de décantation et de la carotte 19 ayant de fortes concentrations en Cu >1500 µg.g⁻¹ et possédant des δ⁶⁵Cu proches des peintures antifouling (0.54±0.03‰). Le second rassemble les échantillons ayant de très faibles concentrations en Cu et possédant un c autour de 0.0±0.1‰. Ces échantillons sont issus du Vidourle et des niveaux profonds de la carotte 25 et représentent la signature du fond géochimique local. Ce graphique souligne l'absence de relation entre la composition isotopique des sédiments des carottes et leur concentration en Cu. La composition isotopique des sédiments de Port-Camargue ne peut pas être expliquée par un mélange entre les deux pôles précédemment identifiés.

La distribution en fonction de la profondeur des concentrations et des δ⁶⁵Cu dans les sédiments de Port-Camargue (Fig.2) montre pour les carottes 18 et 19 et dans une moindre mesure pour la carotte 25 des signatures isotopiques légèrement plus élevées dans les niveaux

de surface qu'en profondeurs. Ces niveaux superficiels sont ceux qui présentent les concentrations en Cu les plus élevées (jusqu'à $1961 \mu\text{g g}^{-1}$ dans la carotte 19). Ces signatures isotopiques plus élevées pourraient refléter un impact des peintures antifouling. Plus en profondeur, les signatures isotopiques même pour les sédiments contaminés en Cu des carottes 8, 18 et 19, présentent des valeurs comparables à celles observées dans la carotte 25 considérée comme représentative du fond géochimique local. Ceci montre que la signature isotopique du Cu des peintures n'est pas conservée dans les sédiments lors de la diagénèse précoce ou que la composition isotopique des peintures a varié au cours du temps.

L'analyse des eaux interstitielles de la carotte 19 a montré (Chapitre III) la mise en solution du Cu à l'interface eau-sédiment et son immobilisation en profondeur dans la zone anoxique des sédiments où se forment les sulfures. Dans le cas où les signatures isotopiques observées seraient liées à ces processus biogéochimiques, la réduction du Cu et sa précipitation avec les sulfures devraient favoriser, en accord avec nos observations, l'incorporation du ^{63}Cu dans le solide comme l'ont montré Jiang et al. (2003) et Markl et al. (2006) dans des minerais de sulfures de Cu d'origine hydrothermale. Cette incorporation préférentielle de ^{63}Cu entraîne une modification du $\delta^{65}\text{Cu}$ vers des valeurs plus négatives que la signature « source ».

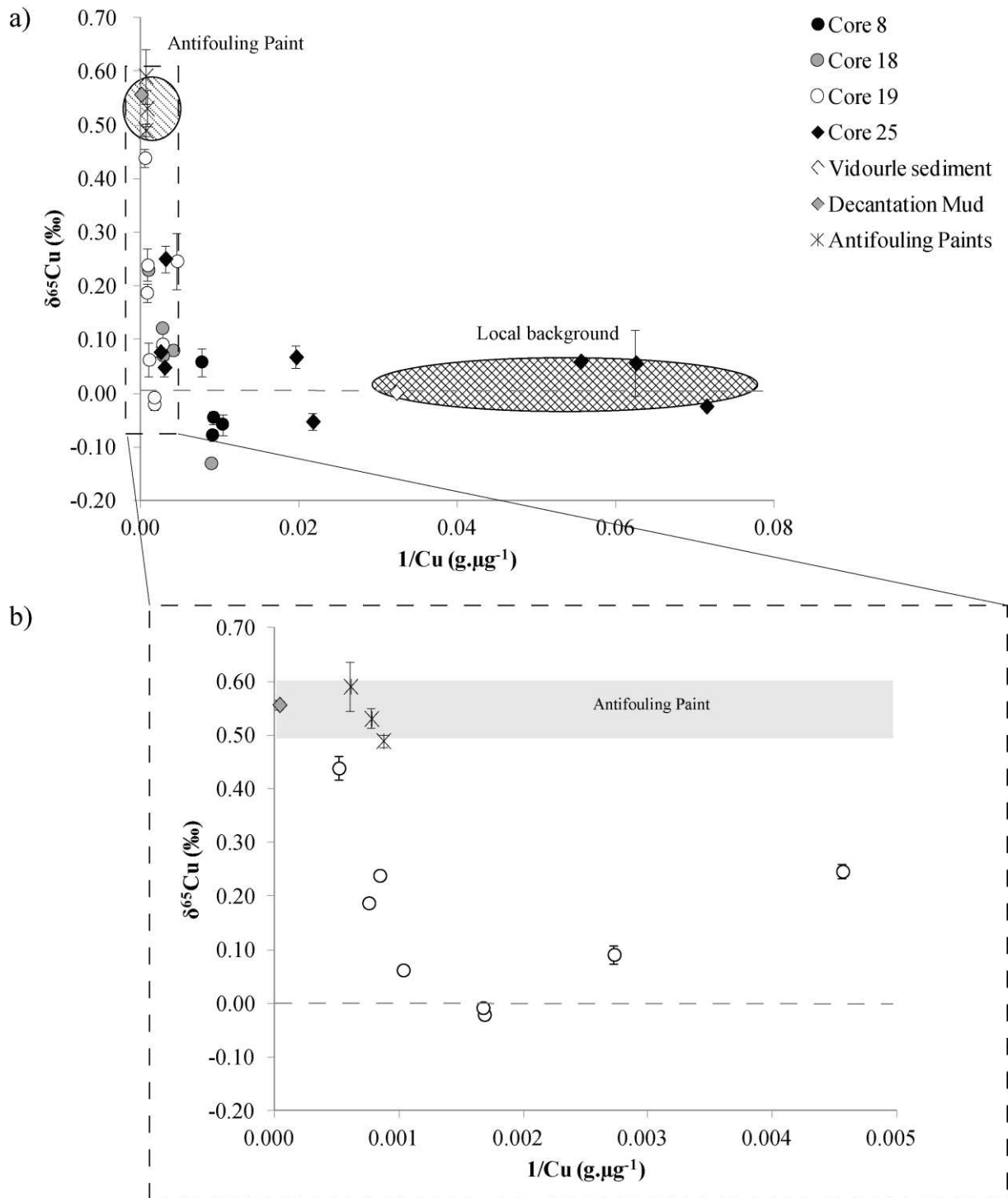


Figure 4 : $\delta^{65}\text{Cu}$ mesurés vs l'inverse de la concentration en Cu pour l'ensemble des échantillons de l'étude (a) et pour les échantillons montrant une forte concentration en Cu (b).

5. Conclusion

Dans cette étude préliminaire, les isotopes du Cu ont été testés comme outil de traçage des sources dans un système possédant une source de Cu exclusive et anthropique. Les $\delta^{65}\text{Cu}$ obtenus dans les sédiments de Port-Camargue fluctuent entre $-0.13 \pm 0.02\text{‰}$ et $0.47 \pm 0.02\text{‰}$ et sont dans la gamme de variations obtenue dans la littérature. Bien que deux pôles de signatures isotopiques puissent être distingués (fond géochimique local et peinture antifouling) en fonction de la concentration en Cu, ces mesures ne permettent pas d'établir de relation entre la composition isotopique des sédiments des carottes et leur concentration. Pour la majorité des échantillons, les signatures isotopiques du Cu dans les sédiments ne reflètent pas les concentrations en Cu. De nombreux processus biogéochimique (diagénèse précoce...) dans le milieu perturbent le signal.

Le bon déroulement méthodologique, la répétabilité et la reproductibilité des manipulations permet d'envisager d'autres analyses sur les sédiments. Ainsi, des tests de fractionnement des argiles devraient être effectués afin de s'assurer que l'étude sur la fraction $<63\mu\text{m}$ n'a pas d'impact sur la signature isotopique. De plus, il serait intéressant d'étudier les signatures isotopiques des fractions du sédiment identifiées par une extraction sélective.

Références

- Albarède, F., 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 55, pp.409–427.
- Archer, C. & Vance, D., 2004. Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, pp.656–665.
- Asael, D. et al., 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology*, 243(3-4), pp.238–254.
- El Azzi, D. et al., 2013. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ isotopic composition. *The Science of the Total Environment*, 463-464, pp.91–101.
- Bigalke, M., Weyer, S. & Wilcke, W., 2010. Stable copper isotopes: A novel tool to trace copper behavior in hydromorphic soils. *Soil Science Society of America Journal*.
- Borrok, D.M. et al., 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chemical Geology*, 242(3-4), pp.400–414.
- Borrok, D.M. et al., 2008. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), pp.329–344.
- Briant, N. et al., 2013. Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port-Camargue, France): levels and contamination history. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1), pp.78–85.
- Gale, N. et al., 1999. Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 184(1), pp.1–9.
- Graham, S. et al., 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chemical Geology*, 207(3-4), pp.147–169.
- Herzog, G. & Moynier, F., 2009. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19), pp.5884–5904.
- Jiang, S. et al., 2003. Cu isotope compositions of Cu-sulfides from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18S1), p.A189.
- Larson, P.B. et al., 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology*, 201(3-4), pp.337–350.
- Li, W. et al., 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu–Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), pp.4078–4096.
- Little, S.H. et al., 2014. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, pp.673–693.
- Liu, S.-A. et al., 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(1), p.122.

- Marechal, C. & Albarède, F., 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), pp.1499–1509.
- Marechal, N., Telouk, P. & Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1), pp. 251-273.
- Markl, G., Lahaye, Y. & Schwinn, G., 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), pp.4215–4228.
- Moynier, F., Koeberl, C. & Beck, P., 2010. Isotopic fractionation of Cu in tektites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(2), pp.799–807.
- Navarrete, J.U. et al., 2011. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochimica et cosmochimica acta*, 75(3), pp.784–799.
- Othman, D. Ben, Luck, J. & Bodinier, J., 2006. Cu–Zn isotopic variations in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18).
- Rouxel, O., Fouquet, Y. & Ludden, J.N., 2004. Copper Isotope Systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev Sea-Floor Hydrothermal Fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Economic Geology*, 99(3), pp.585–600.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*.
- Thompson, C. & Ellwood, M., 2014. Dissolved copper isotope biogeochemistry in the Tasman Sea, SW Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 165, pp.1–9.
- Vance, D. et al., 2008. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(1-2), pp.204–213.
- Weinstein, C. et al., 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants. *Chemical Geology*, 286(3), pp.266–271.
- Weiss, D. et al., 2008. Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental Science & Technology*, 42, pp.655–664.
- Zhu, X.K. et al., 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1-4), pp.139–149.
- Zhu, X.K. et al., 2002b. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1), pp.47-62.

Conclusion Générale

Rappel des objectifs

Les objectifs de ce travail étaient d'étudier le cycle et le comportement des ETM ainsi que des OSn dans un environnement portuaire contaminé. Il s'agissait d'identifier les processus biogéochimiques contrôlant les transferts de Cu, Zn et organoétains entre les sédiments et la colonne d'eau, de contribuer à l'évaluation d'effets sur les organismes aquatiques et de tester un nouvel outil, en l'occurrence la composition isotopique stable du Cu comme traceur de ses sources dans l'environnement. Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié les différents compartiments de l'environnement aquatique : la phase particulaire et dissoute du sédiment, la phase dissoute et biodisponible de la colonne d'eau par des méthodes classiques (carottes, Peepers, DGT, caging) mais également par une approche isotopique novatrice. L'ensemble de l'étude a permis d'améliorer les connaissances sur les environnements portuaires mais aussi de répondre aux demandes et interrogations des gestionnaires de Port-Camargue.

Synthèse des résultats

Nous avons pu montrer dans un premier temps que les activités d'entretien des bateaux sont une source de contamination en Cu, Zn, Pb, Hg et OSn importante en raison de leur utilisation intensive présente ou passée dans les peintures antifouling. Les sédiments de surface du port sont toujours contaminés en Hg et OSn malgré un arrêt de leur utilisation dans les peintures antifouling depuis plusieurs décennies. L'étude portant sur les carottes de sédiment a permis de reconstruire l'historique de la pollution par les métaux et organoétains dans la marina de Port-Camargue. Elle nous a également permis de conclure qu'avant 1982, les activités d'entretien des bateaux généraient une contamination des sédiments par les OSn, le Cu, le Zn, le Hg et le Pb. La diminution de la concentration de Pb, Hg et OSn et l'augmentation concomitante de Cu dans des sédiments plus récents ont été attribuées à l'interdiction de l'utilisation de Pb et Hg en 1960 et à l'interdiction de l'utilisation du TBT pour les petits navires en France en 1982. La baisse générale récente de la concentration des éléments traces dans les sédiments est attribuée à l'introduction de bassins de décantation, pour les eaux usées des zones d'entretien de bateaux, en 2004.

L'étude de l'eau interstitielle des sédiments du port nous a permis d'identifier des zones de mobilité des ETM en lien avec les processus diagénétiques. Ainsi, à l'interface eau-sédiment, ont lieu les processus de réduction des oxy(hydr)oxydes de Fe et Mn. Une partie des métaux adsorbés ou co-précipités avec ces oxydes diffuse vers la colonne d'eau, tandis que l'autre partie est séquestrée par les sulfures dans la couche anoxique sous jacente. L'utilisation des éléments sensibles au redox (Fe, Mn, U et Mo) a permis de mieux contraindre les conditions d'oxydo-réduction. La présence de Mn, U et Mo dissous et de SO_4^{2-} sous la couche anoxique associée à des enrichissements de Ba dissous et des appauvrissements saisonniers en Li, nous a permis d'identifier des apports d'eau souterraine (SGD) dans la marina. La source de ces arrivées d'eau pourrait être l'aquifère superficiel des dunes de sable entourant Port-Camargue et dans lesquelles le port de plaisance a été en partie creusé. L'eau advectée est enrichie en As.

Dans les eaux interstitielles des sédiments, un maximum de TBT a été mis en évidence dans la zone d'apparition des sulfures lors d'une campagne de prélèvement. Les incubations réalisées en laboratoire en l'absence d'oxygène ont également montré que des conditions anoxiques augmentaient les concentrations de TBT dissous. Ces observations ont été attribuées à : la désorption des OSn en lien avec la minéralisation de la matière organique, la stabilisation du TBT dans l'eau interstitielle par complexation avec des sulfures (formation de TBTS) et des taux de débutylation très faibles dans des conditions anoxiques. Lors de la deuxième campagne de prélèvement, aucune augmentation de TBT n'a été mise en évidence malgré des conditions physico-chimiques similaires. Les réactions mises en œuvre dans la minéralisation de la matière organique et la débutylation des OSn sont biocatalysées. Les comportements différents des OSn suivant les campagnes pourraient refléter des différences dans la microbiologie des sédiments. Lors de la deuxième campagne, la présence de méthylétains dans la zone anoxique atteste de la présence de conditions et de communautés microbiennes qui favorisent les processus de méthylation de l'étain et de désalkylation.

De manière générale, le sédiment agit comme un puits vis-à-vis du Cu, du Zn, de l'As et des OSn. Toutefois, une fraction d'entre eux est susceptible d'être remise en solution lors de la solubilisation des phases porteuses (oxydes de Fe-Mn et matières organique) et diffuser vers la colonne d'eau à l'interface eau-sédiment suivant les conditions physico-chimiques.

Ce travail de thèse présente de nouvelles connaissances concernant la dynamique des ETM lors de perturbations sédimentaires (remises en suspension ou dragage), et l'importance des mécanismes trophiques dans les effets (bioaccumulation, tolérance/résistance à la pollution) sur les organismes de la pollution.

La distribution spatiale des concentrations en Cu et Zn total dissous et en OSn dans la colonne d'eau reflète celle de la phase sédimentaire caractérisée par une pollution croissante de l'entrée au fond du port. Les suivis de ces concentrations ne mettent pas en évidence d'augmentation de concentration Mn, Cu et Zn dissous et OSn lors des opérations de dragage. Par ailleurs, la comparaison avec les normes Européennes de qualité des eaux (NQE et les PNEC) indique une contamination sévère avec des dépassements systématiques des valeurs seuils pour Cu et occasionnels pour le TBT avant et pendant le dragage.

La forte variabilité temporelle des concentrations en Cu, Zn, Mn et des OSn, sont expliquées d'une part, par la diffusion continue issue des peintures antifouling sur les bateaux et d'autre part, par la libération de ces métaux et des OSn lors de remises en suspension de sédiments, qu'elles soient dues au trafic maritime ou aux opérations de dragage. Par la suite, ces composés se réadsorbent sur la phase particulaire (oxydes de Fe et Mn néoformés par exemple) avec des cinétiques variables selon le composé. Le suivi des concentrations labiles, à l'aide des DGT, fait apparaître une contribution importante de la fraction potentiellement biodisponible et donc toxique des métaux. Le dragage n'a pas d'effet significatif sur la contribution de la fraction labile.

Les expériences d'exposition de bivalves différents par leur mode de nutrition, *Ruditapes* (organisme filtreur et dépositivore) et *Loripes* (organisme symbiotique) avant la période de dragage montrent un gradient de bioaccumulation parallèle à la pollution de la colonne d'eau. Les deux organismes bioaccumulent le Cu mais la bioaccumulation est plus importante chez *Loripes* que chez *Ruditapes*. Chez *Loripes*, la pollution n'a pas d'effet sur la taille et le contenu génomique des symbiotes. Chez *Ruditapes*, alors que la bioaccumulation n'est pas impactée, l'activité de filtration diminue fortement en présence de métaux même à faible concentration. L'activité de filtration de *Ruditapes* pourrait donc constituer un bon indicateur d'effet lié à la présence d'une pollution métallique. En revanche, les organismes symbiotiques comme *Loripes* ne peuvent pas être utilisés comme organismes indicateurs.

Les isotopes du Cu ont été testés comme outil de traçage des sources dans le système de Port-Camargue, possédant une unique source de Cu anthropique. Bien que deux pôles de signatures isotopiques puissent être distingués (fond géochimique local et peinture antifouling) en fonction de la concentration en Cu, ces mesures ne permettent pas d'établir de relation entre la composition isotopique des sédiments des carottes et leur concentration. Pour la majorité des sédiments ne présentant pas une contamination extrême en Cu, la composition isotopique de ce

dernier reflète l'influence de processus biogéochimiques lors de la diagénèse précoce, liés probablement à la réduction du Cu et à son immobilisation avec les sulfures.

Perspectives

Cette étude a montré que les sédiments portuaires présentent des concentrations importantes en TBT et en métaux, tout particulièrement en Cu. Elle a montré que les polluants pouvaient diffuser depuis les sédiments vers la colonne d'eau mais également être libérés lors de processus de resuspension, liés au trafic des bateaux ou à des opérations de dragage.

Une variabilité importante des concentrations dans la colonne d'eau a été observée. Cette variabilité a été attribuée aux cinétiques de réadsorption des métaux après leur libération en solution lors de resuspension de sédiments. Pour mieux comprendre cette variabilité, il faudrait pouvoir suivre les concentrations dans la colonne d'eau en continu. Cela passe par la mise en œuvre de techniques de mesures comme la voltamétrie *quasi in situ* par exemple. De telles mesures permettraient d'établir les cinétiques de réadsorption des éléments sur les phases particulières présentes dans la colonne d'eau où celles qui se forment comme les oxydes de Fe et de Mn.

Une forte variabilité des concentrations dans les eaux interstitielles des sédiments a également été observée. Afin de mieux comprendre cette variabilité, une étude couplant différentes techniques de mesures (carottage et centrifugations, ...) serait nécessaire. En effet, les limites de la technique des Peepers sont le faible volume d'échantillons et la durée de l'expérimentation (4 semaines). Le carottage suivi de la centrifugation des sédiments permettraient d'augmenter la fréquence d'échantillonnage et d'obtenir de plus grands volumes d'échantillon et ainsi d'analyser des paramètres physico-chimiques essentiels (DOC, alcalinité,...). L'analyse de ces paramètres permettrait de mettre en œuvre la modélisation géochimique (PHREEQ-C) pour valider les modèles conceptuels établis lors de ce travail.

Cette étude confirme également la complexité du cycle des OSn dans les zones côtières. D'autres études sont nécessaires pour mieux comprendre les facteurs (présence de conditions anoxiques, la stabilité du TBT dans les particules de peinture) induisant les taux de biodégradation lents observés près de la zone technique par rapport à d'autres endroits dans le port de plaisance. Des recherches approfondies sont également nécessaires pour mieux comprendre la combinaison des processus chimiques et microbiologiques qui contrôlent la désorption, les processus de méthylation et désalkylation et enfin la persistance du TBT dans

les sédiments côtiers. En effet, les bactéries sont à l'origine des processus de minéralisation de la matière organique à laquelle est associé le TBT, de désalkylation ainsi que de méthylation des molécules de TBT. La diversité microbienne dans le sédiment et l'identification de populations bactériennes liées aux processus cités devrait faire l'objet d'études.

Par ailleurs, ce travail de thèse a identifié l'existence d'apports continentaux sous marins au milieu côtier, susceptibles d'entraîner des apports de polluants. Malgré leur intérêt, peu d'études ont été réalisées en Méditerranée pour évaluer l'importance de ces apports sur la biogéochimie de la zone côtière et leur contribution à la contamination de la zone côtière comme cela a été fait aux Etats Unis.

Concernant les nouveaux outils isotopiques, l'étude a montré que la composition isotopique du Cu ne permettait pas de tracer les sources de pollution par le Cu mais reflétaient les processus biogéochimiques. Il est nécessaire de continuer le développement de ces nouveaux outils isotopiques qui peuvent très probablement aider à la meilleure compréhension du cycle des éléments traces en milieu côtier.

Ce travail de thèse est aussi une contribution à l'étude écotoxicologique de la pollution multi-métallique. Il ne s'agit que d'une étude préliminaire portant sur les effets sur deux bivalves.

Elle a montré une bonne tolérance de l'espèce *Loripes*, organismes symbiotiques dont le mode de nutrition est similaire à certains bivalves vivants près de fumeurs noirs où il y a de fortes concentrations en sulfures et métaux. Afin d'avoir une connaissance plus précise des stratégies d'adaptation de *Loripes* vis-à-vis de la pollution en métaux une étude couplée *in situ* et en microcosme pourrait être réalisée. L'utilisation de la technique spectroscopique, permettrait d'identifier la localisation des métaux et leur forme chimique.

Même si l'étude des effets à l'échelle d'un organisme modèle se révèle intéressante, une meilleure appréhension du risque écotoxicologique passe par des travaux à l'échelle des communautés (bactéries, phytoplancton,...). Ces études sont encore trop limitées et sont sûrement à développer.

Annexes

Annexe I – Annexe du Chapitre II

La première partie de ce travail de thèse a consisté à découper les carottes échantillonnées en septembre 2011 en portions de 2 cm puis à déterminer la granulométrie des sédiments. Par la suite, les portions de sédiments ont été tamisées suivant les fractions $>80\mu\text{m}$, $63-80\mu\text{m}$ et $<63\mu\text{m}$. Les concentrations en ETM et OSn de chaque portion ainsi que chaque fraction sont présentées dans les tableaux A.I-I à A.I-IV.

Table A.I-I: Concentrations of trace elements including Monobutyltin (MBT), Dibutyltin (DBT), Tributyltin (TBT), Total Butyltin (ΣBT) and Bio-degradation Index (BDI). Concentrations have been determined in the $<63\mu\text{m}$ sediment fraction. Aluminium and Particular Organic Carbon (POC) have been determined in the $<2\text{mm}$ sediment fraction. (n.d.= not determined).

Station	Depth (cm)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MBT (ng g^{-1})	DBT (ng g^{-1})	TBT (ng g^{-1})	ΣBT (ng g^{-1})	BDI	Al (%)	POC (%)
PC8	1	127	158	15	0.11	35	99	9	6	113	18	3.82	0.79
PC8	3	129	160	15	0.12	36	99	12	9	120	12	3.95	0.82
PC8	5	113	146	15	0.12	37	106	20	16	142	8	3.82	0.98
PC8	7	130	172	18	0.14	46	101	28	23	152	6	4.40	1.00
PC8	9	95	129	13	0.14	35	111	28	24	162	6	4.46	0.93
PC8	11	109	146	15	0.16	39	124	33	26	184	6	4.95	1.25
PC8	13	n.d	n.d	n.d	0.14	n.d	130	32	18	180	9	4.97	1.38
PC8	15	97	141	14	0.17	37	116	31	18	165	8	3.53	1.24
PC8	17	114	151	15	0.17	40	136	36	21	193	8	4.62	1.21
PC8	19	102	147	16	0.14	38	133	38	22	193	8	5.14	1.22
PC8	21	96	137	14	0.14	35	153	43	24	220	8	5.13	1.18
PC8	23	92	129	15	0.15	36	126	34	22	183	7	4.89	1.19
PC8	25	110	141	15	0.17	39	141	53	42	236	5	5.01	1.15
PC8	27	94	134	14	0.17	38	132	38	27	198	6	4.88	1.12
PC8	29	102	147	15	0.16	41	103	33	20	156	7	4.23	0.80
PC8	31	91	143	15	0.14	40	129	45	51	225	3	4.55	0.78
PC8	33	94	132	15	0.16	40	142	38	17	197	11	4.46	0.84
PC8	35	89	128	14	0.15	38	151	45	28	224	7	5.02	0.97
PC8	37	96	140	18	0.17	41	146	37	23	207	8	4.60	0.99
PC8	39	103	142	18	0.19	42	151	37	22	210	9	4.54	1.17
PC8	41	110	146	17	0.19	45	142	41	24	207	8	4.74	1.17
PC9	1	88	101	12	0.09	27	22	2	1	25	19	3.17	0.43
PC9	3	113	119	11	n.d	32	9	3	1	13	10	3.79	0.27
PC9	5	81	102	10	0.12	28	21	2	1	25	16	2.77	0.23
PC9	7	60	90	8	n.d	26	21	2	1	23	23	3.26	0.37
PC9	9	48	73	9	0.05	19	21	3	1	26	18	3.18	0.31
PC9	11	56	81	9	n.d	21	20	4	1	26	17	3.67	0.54
PC9	13	65	88	9	0.07	22	25	5	2	32	15	3.49	0.73
PC9	15	80	90	8	n.d	21	23	2	1	26	20	3.59	0.17
PC9	17	53	79	8	0.06	20	27	5	2	34	14	3.45	0.18
PC9	19	27	122	16	n.d	39	24	6	2	32	14	4.57	0.24
PC9	21	58	94	10	0.09	22	41	7	3	51	18	3.16	0.32
PC9	23	62	85	9	n.d	22	21	7	3	31	8	4.35	0.42
PC9	25	61	101	10	0.08	28	22	5	4	31	8	3.02	0.75
PC9	27	69	131	15	n.d	38	22	4	2	28	10	4.20	0.27
PC9	29	35	104	13	0.13	31	22	8	4	34	8	4.26	0.45
PC9	31	34	89	11	n.d	26	15	5	3	23	8	3.85	0.36
PC9	33	26	106	19	0.16	36	7	2	3	12	4	3.54	0.28
PC9	35	15	67	9	n.d	21	12	3	2	17	7	3.58	0.29
PC9	37	28	111	13	0.15	38	7	3	2	12	4	3.92	0.46
PC9	39	22	107	14	n.d	33	5	3	1	9	5	4.06	0.27

Annexe I

PC10	2	165	143	15	0.12	34	86	9	8	102	12	4.12	0.81
PC10	5	164	134	11	0.08	30	58	6	4	68	15	3.53	0.65
PC10	7	96	97	8	0.08	21	67	9	6	81	14	2.87	0.38
PC10	9	168	148	11	n.d	32	88	14	10	113	10	3.53	0.44
PC10	11	137	132	10	0.07	31	70	13	10	93	8	3.96	0.63
PC10	13	153	155	12	n.d	36	61	14	10	86	7	4.11	0.76
PC10	15	122	143	11	0.15	33	119	28	22	169	7	3.92	0.60
PC10	17	56	88	8	n.d	21	85	38	27	150	4	4.16	0.71
PC10	19	59	101	9	0.09	24	92	17	10	119	10	3.70	0.65
PC10	21	81	129	16	n.d	36	101	29	16	147	8	3.83	0.61
PC10	23	58	108	10	0.11	26	121	31	15	167	10	4.04	0.84
PC18	2	1090	217	16	0.12	48	152	31	28	210	7	n.d	1.85
PC18	5	373	229	15	0.11	47	178	97	212	487	1.3	3.84	1.19
PC18	7	345	223	15	0.16	48	222	83	58	362	5	2.63	1.15
PC18	9	246	184	14	0.17	42	205	92	43	340	7	n.d	0.82
PC18	11	362	217	16	0.23	52	274	162	111	547	4	3.81	0.84
PC18	13	205	194	16	0.12	50	227	117	91	436	4	3.38	0.55
PC18	15	143	178	18	0.28	50	361	212	99	672	6	3.79	0.35
PC19	1	1140	356	14	0.22	63	1678	756	1028	3462	2.4	4.75	2.69
PC19	3	1193	408	15	0.35	85	2249	1514	2027	5790	1.9	3.56	1.18
PC19	5	1748	596	18	0.41	109	2838	2227	3721	8786	1.4	n.d	1.58
PC19	7	1961	779	22	0.62	152	3513	3229	6366	13108	1.1	3.78	1.87
PC19	9	1479	615	20	0.72	146	3822	3453	6816	14091	1.1	3.76	1.80
PC19	11	1333	558	19	0.78	144	5355	4018	7214	16587	1.3	4.39	1.93
PC19	13	1050	618	20	1.01	191	5852	3988	7023	16863	1.4	4.17	2.07
PC19	15	974	687	21	1.28	179	4360	4283	13173	21816	0.7	3.79	2.01
PC19	17	717	571	22	0.99	164	12389	4798	11321	28508	2	4.37	2.26
PC19	19	n.d	n.d	n.d	1.32	n.d	7239	6195	12033	25467	1.1	4.11	3.45
PC19	21	596	513	28	1.53	182	6425	5743	12912	25080	0.9	4.25	2.24
PC19	23	600	660	61	1.48	230	11622	12470	21769	45861	1.1	4.27	2.59
PC19	25	424	417	74	1.28	198	6638	6948	10117	23703	1.3	3.58	0.70
PC19	27	264	262	53	1.33	101	2133	1849	2844	6826	1.4	3.43	0.53
PC19	29	367	286	40	0.72	101	2092	1834	2919	6845	1.3	3.46	0.72
PC19	31	219	195	30	0.43	56	1831	1089	1829	4749	2	3.32	0.26
PC21	1	417	242	13	0.22	48	1147	163	141	1451	9	3.38	0.92
PC21	3	n.d	n.d	n.d	0.23	n.d	1465	229	182	1875	9	3.32	0.96
PC21	5	327	211	12	0.27	45	1628	326	239	2193	8	3.91	0.66
PC21	7	274	218	12	0.4	49	2007	473	363	2843	7	3.82	1.16
PC21	9	235	235	13	0.33	62	2091	472	354	2917	7	4.19	0.99
PC21	11	184	243	15	0.41	70	2495	572	608	3675	5	4.52	1.63
PC21	13	190	245	13	0.39	68	2282	502	437	3221	6	4.23	1.13
PC21	15	132	219	15	0.48	71	2721	612	816	4148	4	4.31	1.17
PC21	17	132	204	21	0.43	65	2286	488	641	3416	4	4.12	0.95
PC21	19	119	128	14	0.25	31	1400	350	676	2427	3	3.68	0.92
PC22	1	388	221	13	0.17	48	194	67	48	308	5	3.79	0.74
PC22	3	391	226	12	0.18	50	201	74	49	323	6	3.64	0.81
PC22	5	344	231	16	0.28	50	264	124	46	434	8	3.98	0.62
PC22	7	172	190	26	0.24	49	274	129	55	458	7	3.70	0.56
PC22	9	137	158	24	0.28	43	313	129	58	500	8	3.59	0.37
PC22	11	n.d	n.d	n.d	0.16	n.d	148	44	16	208	12	3.68	0.32
PC23	1	585	230	12	0.27	41	649	57	57	763	12	3.92	1.02
PC23	3	617	276	13	0.17	49	817	105	83	1004	11	4.14	1.58
PC23	5	455	252	12	0.15	45	904	134	92	1130	11	3.93	1.27
PC23	7	400	240	11	0.16	43	1032	152	93	1277	13	n.d	1.09
PC23	9	341	232	15	0.27	53	1663	271	169	2102	11	3.89	1.13
PC23	11	315	231	16	0.43	58	1528	305	169	2002	11	4.21	0.72
PC23	13	480	277	19	0.42	71	2308	467	251	3026	11	4.18	1.02
PC23	15	118	193	22	0.41	63	1896	385	264	2545	9	4.51	0.67
PC23	17	67	145	22	0.40	48	1304	259	140	1703	11	4.42	0.57
PC23	19	140	191	22	0.36	58	1538	261	126	1925	14	4.17	0.57
PC23	21	126	181	24	0.50	59	1404	228	138	1770	12	n.d	0.31
PC23	23	65	152	31	0.27	49	866	154	71	1091	14	4.73	0.33
PC24	1	461	238	16	0.16	48	323	119	71	514	6	2.68	0.79
PC24	3	222	176	19	n.d	44	326	133	54	513	9	4.67	0.74
PC24	5	123	169	20	0.15	42	331	121	48	500	9	4.60	0.72
PC24	7	27	123	19	n.d	35	185	59	15	259	17	5.72	0.76
PC24	9	169	144	10	0.03	35	32	8	3	42	14	3.86	0.34
PC24	11	673	87	31	n.d	23	104	15	6	125	20	4.46	0.54
PC24	13	14	76	12	0.04	21	38	5	1	44	82	4.51	0.40
PC24	15	9	70	12	n.d	18	47	6	1	53	101	3.38	0.37
PC24	17	11	75	15	0.04	20	46	18	1	65	109	2.89	0.26

PC24	19	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	72	13	6	91	14	2.26	0.13
PC24	21	11	58	14	0.04	20	35	12	1	48	82	4.86	0.10
PC24	23	13	67	15	n.d	21	74	12	1	87	87	3.33	0.11
PC24	25	12	70	19	0.03	20	89	40	1	130	143	2.74	0.25
PC24	27	10	62	15	n.d	18	43	10	0	54	123	2.79	0.15
PC24	29	11	55	14	0.02	19	57	5	1	63	79	3.14	0.14
PC24	31	9	53	14	n.d	18	31	3	1	35	63	2.66	0.11
PC24	33	10	56	15	0.03	23	55	15	1	71	53	2.98	0.18
PC24	35	14	58	14	n.d	18	40	7	1	48	38	2.25	0.31
PC24	37	8	38	10	0.02	12	27	3	1	31	45	2.90	0.16
PC24	39	11	58	13	n.d	16	67	4	1	72	78	3.36	0.10
PC25	1	335	211	26	0.17	44	693	380	303	1377	4	3.74	0.67
PC25	3	403	274	39	0.22	61	832	508	367	1707	4	3.50	0.22
PC25	5	322	218	31	0.18	52	738	425	364	1527	3	3.71	0.35
PC25	7	46	101	20	0.06	33	182	52	34	269	7	n.d	0.39
PC25	9	64	97	19	0.06	27	247	89	65	402	5	3.45	0.22
PC25	11	51	85	17	0.06	23	256	81	61	399	6	2.90	0.16
PC25	13	26	71	14	0.03	18	108	20	13	141	10	n.d	0.16
PC25	15	10	65	15	0.02	18	33	2	1	36	41	3.28	0.16
PC25	17	12	60	14	0.02	19	37	3	1	41	28	n.d	0.13
PC25	19	11	53	15	0.02	16	68	2	1	71	55	3.88	0.35
PC25	21	16	85	17	n.d	22	76	4	3	83	26	n.d	0.15
PC25	23	17	75	16	0.04	24	70	2	1	73	55	2.43	0.20
PC25	25	16	73	18	n.d	26	67	3	5	74	15	3.08	0.31
PC25	27	18	76	18	0.04	27	63	2	4	68	17	3.36	0.22
PC25	29	17	75	19	n.d	26	65	1	3	69	21	3.50	0.24
PC25	31	18	79	20	0.04	26	73	2	1	76	111	3.57	0.21
PC25	33	14	70	16	n.d	22	78	2	4	83	21	3.24	0.39

Table A.I-II: Concentrations of trace elements including Monobutyltin (MBT), Dibutyltin (DBT), Tributyltin (TBT), Total Butyltin (Σ BT). Concentrations have been determined in the 63- 80 μ m sediment fraction.(n.d= not determined).

Station	Depth (cm)	Cu (μ g g ⁻¹)	Zn (μ g g ⁻¹)	As (μ g g ⁻¹)	Pb (μ g g ⁻¹)	MBT ngSn g ⁻¹	DBT ngSn g ⁻¹	TBT ngSn g ⁻¹	Σ BT ngSn g ⁻¹
PC8	1	115	166.9	13.45	32.71	26	12	6	44
PC8	3	46.68	84.23	8.52	18.37	19	14	7	39
PC8	5	43.96	87.12	7.382	16.8	29	9	17	55
PC8	7	60.04	115.1	9.595	23.73	24	14	12	50
PC8	9	44.83	103.7	8.381	22.13	41	12	9	62
PC8	11	54.69	120.9	9.715	25.88	56	47	20	124
PC8	13	61.43	127.1	9.473	27.12	44	40	24	108
PC8	15	54.14	120.1	10.25	26.44	89	25	13	127
PC8	17	45.81	104.6	7.762	22.46	54	29	15	99
PC8	19	57.71	129	10.73	26.97	56	14	21	91
PC8	21	68.31	132.2	10.72	26.63	41	10	12	63
PC8	23	52.17	105	9.786	22.02	48	17	20	85
PC8	25	58.51	100.7	9.014	24.93	116	17	89	222
PC8	27	60.36	119.6	10.41	28.15	99	26	42	167
PC8	29	34.61	85.1	6.599	19.55	227	32	17	276
PC8	31	32.01	79.95	6.067	19.51	116	33	39	188
PC8	33	51.71	109.8	8.246	26.02	244	67	63	374
PC8	35	49.5	97.61	7.831	24.37	273	74	65	412
PC8	37	37.85	86.08	6.553	20.84	308	61	73	441
PC8	39	43.23	101	6.781	23.77	268	33	77	378
PC8	41	40.95	93.76	6.259	21.78	7	14	8	29
PC9	1	48.5	65.97	7.937	16.42	22	2	1	25
PC9	3	34.91	53.27	6.162	13.82	9	3	1	13
PC9	5	35.05	61.3	6.902	18.51	21	2	1	25
PC9	7	29.11	58.15	6.517	15.03	21	2	1	23
PC9	9	27.82	55.2	6.606	15.02	21	3	1	26
PC9	11	32.87	59.23	7.237	15.12	20	4	1	26
PC9	13	25.86	56.55	6.913	13.77	25	5	2	32
PC9	15	29.18	56.25	6.356	13.98	23	2	1	26
PC9	17	29.06	57.54	6.272	14.97	27	5	2	34
PC9	19	25.64	57.29	6.216	15.35	24	6	2	32
PC9	21	27.45	63.64	6.431	14.91	41	7	3	51
PC9	23	22.74	62.08	6.537	16.05	21	7	3	31
PC9	25	18.47	63.9	6.645	16.4	22	5	4	31

Annexe I

PC9	27	13.51	70.33	7.113	17.2	22	4	2	28
PC9	29	13.18	65.52	8.242	18.31	22	8	4	34
PC9	31	9.919	64.22	8.594	19.89	15	5	3	23
PC9	33	10.89	61.8	7.595	17.02	7	2	3	12
PC9	35	9.831	59.65	7.589	17.1	12	3	2	17
PC9	37	9.665	66.55	8.25	19.23	7	3	2	12
PC9	39	9.076	64.26	8.363	17.47	5	3	1	9
PC9	41	8.105	57.4	6.937	15.78	2	2	2	7
PC9	43	6.524	54.09	6.995	16	4	3	2	8
PC10	2	41.46	52.12	6580	11.83	19	4	1	24
PC10	5	59.15	64.77	6116	14.48	10	4	1	15
PC10	7	40.14	52.08	4819	11.46	21	5	1	27
PC10	9	34.96	53.25	4832	12.47	23	2	1	26
PC10	11	51.36	79.06	7494	19.6	26	5	2	33
PC10	13	31.68	51.3	4214	10.05	21	7	4	32
PC10	15	34.15	55.99	5389	13.97	24	3	3	29
PC10	17	26.7	51.44	5000	13.26	25	4	2	31
PC10	19	17.97	43.78	4285	12.48	3	5	2	9
PC10	21	18.38	50.6	4653	12.94	10	2	2	14
PC10	23	15.86	49.71	4492	13	3	2	2	7
PC10	25	16.96	46.55	4249	11.12	2	4	4	10
PC18	2	198.5	104.1	8.197	22.88	97	32	27	156
PC18	5	182.6	96.5	7.065	21.26	61	70	290	420
PC18	7	157.8	112.2	6.074	26.27	9	9	11	30
PC18	9	n.d	n.d	n.d	n.d	117	92	45	254
PC18	11	105.9	93.1	5.712	20.96	65	29	37	131
PC18	13	63.11	86.69	5.947	23.05	144	42	45	232
PC18	15	37.84	74.17	5.123	21.98	120	73	60	254
PC18	17	n.d	n.d	n.d	n.d	21	16	54	92
PC19	1	1079	311.7	10.86	47.31	146	235	680	1060
PC19	3	892.5	181.7	7.437	44.89	94	244	1081	1420
PC19	5	911.7	209.7	7.401	46.62	430	1083	2072	3584
PC19	7	789.7	236.9	6.983	62.35	265	752	2530	3548
PC19	9	667.1	222.6	6.911	62.66	397	855	3027	4279
PC19	11	695.5	229.5	7.799	78.73	827	2192	4975	7994
PC19	13	474	241.8	7.381	132.1	617	1379	3305	5301
PC19	15	324.7	229.6	6.46	75.87	725	2286	6102	9113
PC19	17	420.2	346.3	8.532	106	351	1189	3834	5374
PC19	19	481.4	393.2	11.35	139.9	1455	3538	10059	15051
PC19	21	855.1	679	23.64	240.8	723	1933	7647	10303
PC19	23	224.7	169.6	10.3	130.7	2733	8492	29074	40299
PC19	25	167.8	151.3	9.598	59.45	339	870	2108	3318
PC19	27	122	108.2	7.205	39.4	122	250	610	981
PC19	29	116	117.1	7.912	30.37	99	194	246	538
PC19	31	31.91	66.39	7.854	18.13	169	334	824	1328
PC19	33	n.d	n.d	n.d	n.d	55	69	144	268
PC21	1	290.6	152.1	8.264	30.3	140	26	207	373
PC21	3	229.4	139.1	7.402	28.09	102	53	193	348
PC21	5	224.6	168	9.079	36.78	194	85	79	358
PC21	7	193.5	196.6	9.795	47.42	96	44	111	251
PC21	9	179.8	181.9	9.215	46.03	109	62	96	267
PC21	11	155	210.3	10.06	61.59	40	21	43	104
PC21	13	108.6	152.9	7.06	40.77	211	188	234	632
PC21	15	71.85	134.9	7.919	40.69	176	154	354	684
PC21	17	66.93	119.1	9.648	34.53	39	19	10	68
PC21	19	72.56	94.19	6.796	22.38	75	35	18	129
PC22	1	157.3	88.23	5.906	19.85	17	5	69	91
PC22	3	153.7	90.68	5.836	21.42	136	46	34	217
PC22	5	90.62	72.28	4.482	15.59	118	39	40	197
PC22	7	35.87	63.13	4.593	13.97	127	30	12	169
PC22	9	28.74	65.05	5.346	16.36	71	21	13	106
PC22	11	9.809	55.79	6.919	12.72	8	1	3	13
PC23	1	444	160.2	9.051	27.88	298	102	72	472
PC23	3	463.2	193.6	9.602	34.67	225	74	46	345
PC23	5	306.4	156.8	7.834	26.93	207	93	116	416
PC23	7	321	174.2	8.84	34.09	290	72	33	395
PC23	9	683.1	153.3	8.167	33.82	367	146	41	555
PC23	11	160	121	7.006	27.84	409	172	88	669
PC23	13	216.9	202.3	10.56	52.52	595	196	88	879
PC23	15	n.d	n.d	n.d	n.d	895	340	151	1386
PC23	17	36.99	95.39	7.548	28.98	277	124	40	441

Annexe I

PC23	19	34.49	96.18	7.821	26.6	429	150	57	636
PC23	21	n.d	n.d	n.d	n.d	229	77	22	328
PC23	23	20.41	68.77	6.899	21.43	181	25	8	215
PC24	1	152.1	71.93	4.64	13.46	149	41	17	206
PC24	3	91.78	74.2	5.573	15.54	64	29	18	111
PC24	5	47.73	61.43	5.749	18.18	67	36	11	113
PC24	7	14.13	83.23	8.049	17	52	23	3	78
PC24	9	9.31	62.75	7.147	16.69	3	3	1	8
PC24	11	8.046	63.13	8.144	15.22	5	2	2	10
PC24	13	9.646	58.13	6.708	14.8	8	4	3	15
PC24	15	6.961	53.05	8.097	14.33	6	1	2	9
PC24	17	7.512	54.01	11.81	15.21	6	5	5	17
PC24	19	9.776	53.01	11.76	16.92	3	1	3	7
PC24	21	8.28	48.36	10.56	16.25	4	2	3	9
PC24	23	8.149	52.84	13.4	19.33	3	3	4	10
PC24	25	13.26	49.31	13.46	23.72	34	4	2	40
PC24	27	7.723	46.1	11.6	15.32	36	2	2	40
PC24	29	7.285	46.36	11.45	16.08	46	3	2	51
PC24	31	7.24	45.13	10.41	15.6	21	2	3	26
PC24	33	6.659	38.49	8.851	14.14	13	3	1	17
PC24	35	7.857	41.51	8.19	15.1	22	2	1	25
PC24	37	7.279	41.25	8.512	13.75	11	1	2	13
PC24	39	6.916	43.61	9.822	14.09	55	3	1	59
PC25	1	92.37	65.28	6.05	16.16	8	7	36	50
PC25	3	85.14	59.22	5.173	14.06	15	3	44	63
PC25	5	64.46	59.5	6.026	13.86	6	7	44	57
PC25	7	10.47	46.16	7.013	12.32	7	2	5	13
PC25	9	20.95	51.76	7.866	14.21	9	1	46	55
PC25	11	13.94	44.99	9.424	14.02	14	1	37	53
PC25	13	24.61	56.09	7.083	16.23	17	3	67	87
PC25	15	6.959	45.4	9.246	12.68	19	1	37	57
PC25	17	6.557	46.71	9.431	13.3	38	18	9	65
PC25	19	8.884	55.21	11.45	14.76	40	19	10	69
PC25	21	7.188	45.67	9.342	12.17	40	19	10	68
PC25	23	7.072	51.22	8.726	13.52	34	16	8	59
PC25	25	8.835	48.36	8.43	14.3	41	19	10	70
PC25	27	6.962	38.86	7.531	11.63	39	18	10	67
PC25	29	7.28	46.2	8.172	13.86	41	19	10	70
PC25	31	6.487	39.81	7.947	13.81	37	17	9	63

Table A.I-III: Concentrations of trace elements including Monobutyltin (MBT), Dibutyltin (DBT), Tributyltin (TBT), Total Butyltin (Σ BT). Concentrations have been determined in the $>80 \mu\text{m}$ sediment fraction.(n.d= not determined).

Station	Depth (cm)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MBT (ngSn g^{-1})	DBT (ngSn g^{-1})	TBT (ngSn g^{-1})	Σ BT (ngSn g^{-1})
PC8	1	38.21	75.53	8.84	18.64	43	3	2	48
PC8	3	36.41	73.32	7.87	15.12	61	4	7	72
PC8	5	36.39	71.37	6.87	15.89	45	11	7	62
PC8	7	498.60	69.92	6.55	17.71	83	9	7	99
PC8	9	31.72	79.69	7.09	17.77	45	10	8	63
PC8	11	49.86	93.40	8.17	22.93	110	31	36	177
PC8	13	48.65	93.40	8.21	22.26	108	96	238	442
PC8	15	53.92	99.44	8.60	23.61	53	16	7	76
PC8	17	39.63	76.69	7.28	19.91	80	24	20	124
PC8	19	51.48	95.06	8.39	24.90	101	20	12	133
PC8	21	6.55	37.24	5.56	13.66	97	24	20	141
PC8	23	39.48	84.21	8.17	23.09	102	16	11	129
PC8	25	37.35	79.86	7.32	19.12	95	45	78	218
PC8	27	21.55	57.22	6.28	16.56	72	11	7	90
PC8	29	17.94	62.15	6.48	15.89	62	7	6	76
PC8	31	14.39	50.40	5.56	15.20	90	8	9	107
PC8	33	17.87	54.52	5.75	15.26	55	11	5	71
PC8	35	13.25	47.07	5.49	14.03	62	5	5	72
PC8	37	25.88	61.17	5.73	18.87	91	21	8	120
PC8	39	24.56	69.53	5.86	17.58	97	26	15	138
PC8	41	12.81	46.07	3.97	13.39	70	11	4	85
PC9	1	20.26	42.73	6.55	12.08	5	0	1	6

Annexe I

PC9	3	22.21	49.88	6.64	13.58	15	1	2	18
PC9	5	16.97	46.11	5.85	17.22	11	0	1	12
PC9	7	11.51	36.35	5.17	13.99	4	0	0	4
PC9	9	12.32	38.91	5.65	11.98	14	1	1	16
PC9	11	13.64	39.47	5.78	12.27	8	1	1	9
PC9	13	11.66	39.06	5.64	12.26	21	1	2	24
PC9	15	14.80	39.89	5.36	12.27	38	2	1	41
PC9	17	13.41	38.00	5.04	11.88	33	1	1	35
PC9	19	12.25	41.85	5.31	13.89	34	2	2	38
PC9	21	6.79	29.25	3.36	8.90	32	2	1	35
PC9	23	14.48	55.23	6.35	15.81	44	4	2	49
PC9	25	5.38	30.12	3.70	8.90	27	3	2	32
PC9	27	6.04	38.87	5.83	12.68	43	3	2	47
PC9	29	5.91	40.25	5.42	14.00	50	5	4	59
PC9	31	4.55	37.72	5.50	14.44	41	4	2	46
PC9	33	5.36	39.77	5.63	13.08	40	2	1	44
PC9	35	3.93	36.71	5.57	12.85	29	1	0	31
PC9	37	3.32	36.04	5.31	12.23	39	2	1	42
PC9	39	3.96	35.35	5.33	13.23	33	1	1	35
PC9	41	4.54	47.01	7.80	15.87	41	2	1	43
PC9	43	3.28	30.37	4.64	11.83	33	1	1	35
PC10	2	23.52	43.95	6.43	12.11	25.5	1.6	3.1	30
PC10	5	27.27	44.50	5.77	11.49	47.3	2.6	4.0	54
PC10	7	25.10	42.40	5.29	17.82	46.3	2.2	1.2	50
PC10	9	28.09	51.21	5.86	13.57	30.0	3.3	1.9	35
PC10	11	28.99	49.09	5.22	12.21	51.4	4.5	2.2	58
PC10	13	29.96	50.64	6.07	13.42	31.9	4.7	2.8	39
PC10	15	28.55	48.03	5.05	11.71	31.7	4.8	3.2	40
PC10	17	19.62	45.31	5.68	12.86	53.8	7.6	6.5	68
PC10	19	18.83	52.26	5.35	13.14	29.6	4.2	1.5	35
PC10	21	13.03	39.99	4.10	12.35	51.9	4.7	2.9	59
PC10	23	11.17	43.52	6.03	13.85	27.8	3.4	1.2	32
PC10	25	12.71	46.95	5.02	13.48	61.7	6.9	2.8	71
PC18	2	128.70	80.19	6.64	18.26	77	11	12.2	99
PC18	5	114.40	95.64	5.49	52.81	121	78	291.0	491
PC18	7	83.82	74.73	4.29	16.91	66	20	22.5	108
PC18	9	46.83	61.95	4.30	14.32	127	35	27.7	190
PC18	11	59.47	67.88	4.86	18.53	93	17	9.4	120
PC18	13	29.52	52.85	3.68	17.05	103	17	8.4	129
PC18	15	16.36	51.34	4.08	15.12	98	23	6.0	127
PC18	17	11.77	48.44	3.67	15.74	120	17	7.8	145
PC19	1	653.30	172.40	7.14	29.66	476	431	548.6	1456
PC19	3	391.50	68.92	4.69	16.42	169	147	353.7	670
PC19	5	293.90	56.75	3.80	16.75	256	224	336.4	816
PC19	7	532.50	139.70	4.89	29.22	991	1747	2433.1	5171
PC19	9	409.10	156.80	4.12	35.57	561	671	1264.8	2498
PC19	11	292.80	119.00	4.83	29.97	1301	1245	2175.0	4721
PC19	13	152.70	98.45	3.88	106.80	455	521	2592.1	3569
PC19	15	222.50	98.61	3.26	19.27	424	547	1736.0	2707
PC19	17	117.90	116.60	2.99	20.66	642	659	2296.6	3598
PC19	19	165.40	116.50	4.33	29.35	649	758	4549.3	5956
PC19	21	269.10	154.80	7.30	87.95	808	1346	4349.3	6503
PC19	23	288.00	180.70	9.02	40.17	741	1342	6031.4	8115
PC19	25	93.94	58.71	6.67	44.58	393	406	1157.1	1956
PC19	27	17.63	28.58	2.84	24.35	96	51	78.1	225
PC19	29	76.91	44.15	6.58	18.26	135	173	359.2	667
PC19	31	24.95	34.60	5.38	13.25	47	19	37.9	104
PC19	33	7.87	30.41	6.08	11.76	20	4	5.8	30
PC21	1	86.21	52.13	3.24	15.70	100	13	11.0	124
PC21	3	162.80	97.46	4.63	21.91	154	36	34.1	224
PC21	5	75.44	90.41	4.66	23.50	181	83	193.5	457
PC21	7	70.27	86.80	3.93	20.07	105	42	99.4	246
PC21	9	140.00	72.53	3.98	18.59	192	80	190.7	462
PC21	11	71.79	106.60	5.40	28.25	348	130	126.4	604
PC21	13	31.77	74.79	5.03	24.51	387	125	172.6	685
PC21	15	19.44	47.96	3.84	15.26	96	28	40.0	164
PC21	17	28.77	41.08	3.42	13.20	98	35	52.7	186
PC21	19	73.28	46.75	4.70	14.60	49	8	5.8	63
PC22	1	61.80	38.42	3.83	12.22	49	7	4	60
PC22	3	41.39	41.21	4.57	12.46	49	6	2.4	58
PC22	5	13.05	32.25	5.64	17.87	42	7	2.2	51

Annexe I

PC22	7	11.11	31.52	3.75	10.78	45	5	1.5	51
PC22	9	3.25	25.17	5.13	12.10	23	1	0.7	25
PC22	11	292.00	128.80	7.58	22.17	119	14	9.5	143
PC23	1	248.60	123.20	16.75	23.03	105	23	20.5	149
PC23	3	220.60	127.40	6.50	22.15	136	32	17.1	185
PC23	5	190.80	110.70	5.63	22.49	113	42	33.7	189
PC23	7	78.61	67.70	4.26	17.11	123	34	19.6	177
PC23	9	47.92	52.28	3.58	17.50	107	18	6.7	131
PC23	11	88.97	92.16	5.42	24.60	250	73	22.3	346
PC23	13	30.45	64.46	5.41	22.87	237	66	33.8	337
PC23	15	15.96	49.85	3.93	17.69	136	32	11.4	179
PC23	17	14.92	48.00	3.89	16.88	82	18	5.5	106
PC23	19	36.78	67.22	5.03	20.24	131	38	21.3	190
PC23	21	6.95	35.49	3.33	13.24	51	8	2.7	61
PC23	23	77.49	39.95	4.08	12.08	32	4	2.1	39
PC24	1	47.84	39.11	4.34	11.95	58	15	3.7	76
PC24	3	33.14	53.91	4.81	38.41	65	15	7.5	87
PC24	5	6.37	37.97	5.85	12.78	64	24	16.2	104
PC24	7	5.45	41.01	7.25	13.19	46	9	2.2	57
PC24	9	5.09	38.40	7.34	12.71	68	19	7.6	95
PC24	11	3.33	26.23	5.70	10.40	14	1	0.3	16
PC24	13	3.58	29.44	6.60	11.45	33	1	0.5	35
PC24	15	4.38	32.73	7.29	12.08	39	1	1.2	41
PC24	17	4.65	36.06	8.16	13.98	39	1	0.4	40
PC24	19	4.00	32.32	7.84	12.15	33	1	0.4	34
PC24	21	3.88	31.68	7.78	11.76	39	1	0.8	41
PC24	23	3.87	29.81	8.30	11.01	37	1	0.5	39
PC24	25	4.59	32.67	9.02	11.98	39	1	0.6	41
PC24	27	4.37	34.93	8.40	12.57	30	1	0.3	31
PC24	29	4.12	30.61	8.62	11.76	37	1	0.2	38
PC24	31	6.61	37.47	7.99	12.60	38	1	0.2	40
PC24	33	4.78	34.40	8.79	12.61	39	1	0.2	40
PC24	35	4.30	31.58	8.31	12.41	37	1	0.4	38
PC24	37	4.08	27.88	7.95	10.64	35	1	0.4	37
PC24	39	117.10	58.45	4.27	17.14	121.4	143.1	154.4	419
PC25	1	8.51	26.21	4.85	11.07	64.3	43.8	59.5	168
PC25	3	51.91	33.50	3.82	11.80	58.0	24.8	25.8	109
PC25	5	4.10	26.52	6.02	11.39	17.7	1.5	2.6	22
PC25	7	121.30	25.20	6.43	11.56	24.6	1.5	2.3	28
PC25	9	3.72	21.85	5.56	9.99	22.5	1.5	2.1	26
PC25	11	3.96	31.37	6.52	11.09	40.5	1.9	2.6	45
PC25	13	4.31	29.59	7.67	16.62	30.9	1.1	4.5	37
PC25	15	3.83	28.15	7.21	11.77	22.2	1.4	4.1	28
PC25	17	4.50	31.65	7.76	12.06	40.6	1.1	3.2	45
PC25	19	3.76	29.65	7.33	11.54	36.8	1.4	0.8	39
PC25	21	3.96	30.31	7.52	11.48	33.1	1.0	3.5	38
PC25	23	4.29	32.71	7.14	11.76	34.3	1.3	2.8	38
PC25	25	4.78	39.48	8.16	14.44	11.1	1.0	2.3	14
PC25	27	3.54	28.77	6.31	11.14	46.3	1.2	3.8	51
PC25	29	3.94	31.95	6.55	12.23	37.3	1.2	2.6	41
PC25	31	4.22	31.60	7.56	11.74	39.5	1.3	3.9	45

Table A.I-IV: Concentrations of trace elements including redox-sensitive elements. Concentrations have been determined for the fraction <2 mm (total sediment).(n.d= not determined).

Station	Depth (cm)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	U ($\mu\text{g g}^{-1}$)
PC8	1	385.9	14300	71.50	115.60	10.92	70.30	368	0.62	252	22.42	1.74
PC8	3	373.2	13890	73.60	101.40	11.75	73.21	403	0.72	257	24.08	1.84
PC8	5	335.1	13540	64.59	92.52	8.09	70.33	319	0.97	216	24.25	1.92
PC8	7	353.2	15490	71.74	102.90	10.44	81.26	370	1.38	241	30.75	2.15
PC8	9	359.7	15820	69.57	108.80	10.15	82.66	355	1.32	250	32.71	2.29
PC8	11	373.8	17780	82.08	118.80	11.62	90.42	345	1.38	260	35.02	2.25
PC8	13	369.4	17460	84.13	122.90	11.16	90.49	365	1.34	249	36.45	2.26
PC8	15	349.2	11870	42.28	73.37	7.31	67.38	307	1.03	265	21.01	1.98
PC8	17	405.4	17070	88.36	120.90	11.36	87.87	339	1.03	262	35.39	2.18

Annexe I

PC8	19	422.9	18780	92.75	130.40	11.88	93.99	356	1.07	274	37.83	2.30
PC8	21	421	18830	91.17	126.70	12.00	93.60	353	1.27	273	38.10	2.39
PC8	23	418.3	17810	87.91	123.10	11.79	90.97	350	0.99	269	36.89	2.28
PC8	25	420.2	18380	83.43	119.20	12.40	91.33	369	1.16	268	35.74	2.21
PC8	27	415.1	17500	81.00	118.40	10.92	89.22	344	1.00	266	35.16	2.13
PC8	29	383	14040	53.82	96.33	8.98	80.65	326	0.64	268	28.03	1.87
PC8	31	393.3	15160	53.24	95.59	9.52	84.36	354	0.67	300	29.57	1.90
PC8	33	388.3	15050	56.24	102.20	9.01	86.10	322	0.82	288	30.39	2.00
PC8	35	426.2	17220	66.83	105.50	10.82	90.67	354	1.18	301	35.96	2.44
PC8	37	412.7	16460	66.24	106.70	11.04	85.80	340	1.32	286	35.34	2.42
PC8	39	416.4	17140	75.81	113.90	13.01	85.10	341	1.99	289	36.66	2.22
PC8	41	420.4	17550	73.01	113.30	11.78	85.91	355	1.43	284	36.76	2.27
PC9	1	440.5	14752	48.11	69.10	9.29	74.96	374	0.50	268	18.81	1.44
PC9	3	437.8	17213	61.78	82.49	8.80	78.97	380	0.54	272	22.30	1.56
PC9	5	457.5	13942	38.80	68.31	7.62	74.54	384	0.47	258	22.17	1.81
PC9	7	406.3	12601	24.32	52.77	6.40	72.92	365	0.36	326	18.18	1.53
PC9	9	455.8	13868	24.26	53.13	7.25	70.62	385	0.41	288	15.33	1.96
PC9	11	443.1	15419	31.66	59.83	7.51	75.34	395	0.47	310	16.69	1.73
PC9	13	381.0	12787	22.77	52.24	6.88	76.31	355	0.38	325	15.22	1.46
PC9	15	403.0	13599	29.98	54.66	6.57	76.14	386	0.39	309	15.25	1.52
PC9	17	376.2	12331	20.25	47.67	5.98	77.04	355	0.31	319	14.17	1.42
PC9	19	478.5	18631	19.11	72.04	9.40	90.91	408	0.56	361	23.31	1.68
PC9	21	368.1	13921	24.31	54.17	5.90	64.97	328	0.40	285	14.31	1.74
PC9	23	451.9	16368	24.51	66.26	7.38	97.93	418	0.53	374	18.43	1.87
PC9	25	362.2	12864	19.57	51.76	5.72	62.41	320	0.42	252	14.60	1.53
PC9	27	502.8	19140	29.76	78.87	9.71	87.68	426	0.63	353	23.59	2.19
PC9	29	490.8	18197	18.72	71.16	9.22	84.71	421	0.61	356	22.53	2.00
PC9	31	438.1	16534	16.38	62.58	8.51	79.54	377	0.64	316	20.66	1.64
PC9	33	452.6	14991	9.59	55.63	8.44	77.56	378	0.54	313	18.33	1.62
PC9	35	420.6	15256	8.52	52.24	7.54	75.09	360	0.40	304	17.05	1.61
PC9	37	430.7	17002	10.68	62.47	8.23	83.25	356	0.44	309	21.01	1.43
PC9	39	471.8	16618	8.91	56.98	8.01	83.99	396	0.70	352	19.39	1.68
PC10	2	444.5	14800	86.82	85.48	11.43	76.63	366	0.82	258	21.57	1.77
PC10	5	391.1	11720	79.22	76.60	8.76	70.43	340	0.64	247	18.19	1.55
PC10	7	363.6	12440	56.37	62.96	6.58	67.01	301	0.53	238	15.79	1.46
PC10	9	403.2	12130	66.89	73.68	7.46	70.65	350	0.67	263	18.51	1.62
PC10	11	427.7	13820	90.97	96.88	8.17	72.57	367	1.08	258	21.62	2.16
PC10	13	437.7	15090	99.45	98.87	9.23	76.34	379	1.38	264	23.25	2.16
PC10	15	429.9	13840	69.34	86.42	8.00	73.74	386	0.93	266	22.28	1.86
PC10	17	423.5	14520	69.71	91.62	8.44	79.26	369	1.22	258	24.30	2.20
PC10	19	402.7	12770	59.21	84.73	7.73	75.75	338	1.05	261	21.22	2.04
PC10	21	403.9	13030	50.61	84.95	8.98	75.53	341	1.12	272	22.37	2.04
PC10	23	452.8	14440	37.49	78.29	14.89	79.08	341	0.88	268	25.74	1.88
PC10	25	439.1	14140	41.66	84.14	10.83	79.10	361	0.87	292	23.74	1.71
PC18	5	322.2	11920	187.50	123.50	7.51	72.31	411	2.55	250	29.10	2.10
PC18	7	208.1	8383	133.10	101.40	6.26	51.48	446	2.38	167	21.26	1.71
PC18	11	348.8	12240	137.10	116.10	8.15	73.68	313	2.00	256	27.43	2.09
PC18	13	340.1	13870	70.70	90.36	6.87	69.23	300	1.31	253	23.63	1.98
PC18	15	367.2	11160	36.27	74.50	6.67	68.88	341	1.54	269	22.54	1.63
PC19	1	300.8	13970	809.60	265.30	10.77	76.75	349	3.82	309	47.31	2.13
PC19	3	272.6	11420	615.20	182.80	8.47	68.73	356	2.96	278	44.70	1.91
PC19	7	293.5	12590	1132.00	375.10	12.48	77.58	280	8.21	346	69.92	2.68
PC19	9	288.4	12700	764.00	318.20	10.75	77.62	279	7.00	341	76.16	2.54
PC19	11	305.3	14900	987.60	435.00	14.05	80.12	287	10.71	410	102.40	2.55
PC19	13	321.7	14590	575.90	351.10	11.74	78.56	319	6.58	345	150.40	2.65
PC19	15	338	13700	581.40	363.30	11.87	78.87	296	7.27	329	173.40	2.73
PC19	17	371.8	16240	653.20	393.30	15.30	82.86	269	8.09	383	120.30	2.32
PC19	19	351.6	18850	496.50	361.40	16.35	81.74	255	5.54	377	113.90	2.85
PC19	21	329.9	22000	398.10	391.10	28.57	80.01	254	3.77	416	150.90	2.08
PC19	23	310.5	21340	492.90	625.60	36.24	81.99	260	4.21	469	154.40	1.75
PC19	25	303.8	13200	107.90	128.60	16.15	72.26	277	4.31	314	45.48	1.42
PC19	27	358.8	15850	112.70	108.50	17.34	69.87	291	6.26	291	43.83	1.60

Annexe I

PC19	29	283.4	12020	79.66	73.54	8.17	73.20	264	3.81	309	27.87	1.25
PC19	33	247.8	11520	18.64	36.08	6.20	72.06	226	1.14	301	15.68	0.86
PC21	1	276.9	9147	182.50	108.90	6.38	70.79	305	1.19	260	24.23	1.67
PC21	3	286.4	9573	164.00	120.20	7.29	70.84	265	2.03	278	28.07	1.93
PC21	5	315.6	10990	144.70	116.60	6.75	73.06	312	1.93	269	29.04	2.12
PC21	7	330.2	12430	138.20	151.30	8.74	77.73	276	5.08	262	39.82	2.51
PC21	9	337.5	12750	157.60	145.50	8.43	83.22	328	3.87	320	41.43	2.35
PC21	11	394.6	15730	122.10	183.30	9.93	90.77	317	6.80	306	56.42	2.96
PC21	13	381.1	14040	65.77	118.40	9.00	86.74	310	3.33	296	42.64	2.12
PC21	15	387.1	14420	122.90	157.50	9.36	87.50	326	4.36	304	45.96	2.57
PC21	17	364.8	13540	87.54	126.50	9.40	86.37	325	3.41	294	39.99	2.09
PC21	19	322.5	14930	80.67	91.72	7.99	79.66	310	1.54	284	26.45	1.54
PC22	1	357.4	12060	211.20	120.30	8.18	75.38	405	0.85	266	28.88	1.79
PC22	3	320.1	11450	204.40	120.30	6.87	69.92	593	2.72	232	27.72	1.99
PC22	5	357.4	11910	155.60	105.90	7.39	77.51	345	1.49	287	26.15	1.99
PC22	7	336.3	10990	86.92	86.84	7.88	75.67	339	1.69	283	24.54	2.37
PC22	9	381.6	11240	24.89	60.04	9.57	75.26	332	0.89	274	18.92	1.92
PC22	11	432.2	12050	21.98	61.47	9.17	77.03	337	0.80	272	17.62	1.74
PC24	1	344.9	9219	197.20	95.88	7.34	64.31	334	2.10	257	21.07	1.58
PC24	3	475.6	15600	207.10	129.30	11.68	85.03	383	1.72	302	29.53	2.17
PC24	5	484.2	16810	79.67	104.40	14.77	86.10	318	1.66	289	29.00	2.25
PC24	7	562.3	19900	44.70	94.85	15.90	99.75	343	1.39	322	29.17	2.20
PC24	9	459.2	12190	8.97	51.24	9.02	72.44	299	0.59	260	16.73	1.68
PC24	11	608.4	15870	10.26	66.40	16.96	79.73	342	1.29	286	19.97	2.29
PC24	13	456	14610	9.17	59.97	10.39	82.00	300	0.39	284	19.74	1.63
PC24	15	456.2	12730	8.64	59.56	9.73	75.96	312	0.39	284	19.06	1.60
PC24	17	413.5	9224	4.88	37.42	7.78	63.45	335	0.22	256	13.33	1.21
PC24	19	382.9	10380	4.35	34.98	7.10	56.57	310	0.14	218	18.38	1.22
PC24	21	443.5	12270	4.64	41.62	8.48	69.04	373	0.18	296	14.21	1.31
PC24	23	453.9	10820	5.53	47.32	10.17	68.59	315	0.29	265	16.12	1.54
PC24	25	383.3	9069	3.85	35.98	8.53	56.21	273	0.17	214	11.98	1.32
PC24	27	380.3	8961	4.11	34.84	10.09	55.93	254	0.23	196	11.79	1.16
PC24	29	420.9	14030	4.58	41.31	9.06	57.02	331	0.19	233	12.61	1.49
PC24	31	379.2	13280	4.68	35.72	7.93	55.34	290	0.13	207	11.94	1.32
PC24	33	386.7	9859	5.82	43.05	8.54	66.67	280	0.19	245	13.94	1.34
PC24	35	393.5	12530	5.63	39.33	9.06	60.78	279	0.20	219	14.08	1.66
PC24	37	391.8	9862	4.79	37.65	9.85	57.89	290	0.26	222	12.64	1.32
PC24	39	399.7	10430	4.60	39.94	8.89	57.85	317	0.25	226	12.51	1.29
PC25	1	413.5	12480	224.80	117.80	11.33	79.74	361	1.57	275	28.22	1.86
PC25	3	441.1	11220	9.05	43.60	8.31	70.48	357	0.41	265	14.35	1.62
PC25	5	457.1	12280	33.52	62.88	10.13	79.27	366	0.82	270	19.56	1.95
PC25	9	426.3	10420	29.32	44.33	7.89	72.19	354	0.45	273	15.45	1.41
PC25	11	397.5	13440	12.97	43.37	7.35	68.67	309	0.50	240	13.98	1.34
PC25	15	414.4	12600	4.38	35.25	8.16	71.34	336	0.25	268	12.88	1.24
PC25	19	463	12580	6.43	44.96	9.69	77.18	367	0.44	278	16.60	1.51
PC25	23	401.9	11750	5.25	40.38	9.04	62.32	307	0.34	224	13.61	1.42
PC25	25	457	10400	7.93	51.06	10.20	72.30	348	0.41	249	16.48	1.54
PC25	27	453.4	10970	6.49	53.61	8.74	71.48	349	0.36	257	15.52	1.43
PC25	29	451.7	11320	6.00	47.77	8.74	72.89	362	0.53	262	14.84	1.42
PC25	31	429.4	11180	5.56	47.20	9.10	74.03	352	0.40	271	14.45	1.56
PC25	33	445.9	11160	8.09	54.20	11.73	74.29	334	0.55	250	15.91	1.44

Réglages du GC-ICP-MS

Le tableau A.I-V présente les paramètres du GC (chromatographe gazeux) et des composants du GC pour effectuer la spéciation des organoétains :

Tableau A I.IV: Conditions opératoires du GC.

GC	
Column	DB5-MS (LxD: 30m x 0.25 mm and 0.25µm film thickness, 5%phenyl and 95% polydimethylsiloxane)
Carrier Gaz	Azote
Carrier Gaz flow rate	1.0 mL/min
Oven Temperature	80°C initial, held for 1 min, then ramped at 50°C/min to 270°C, and held 0.5 min
Injection volume	1 µL
Injector temperature	270°C
Injection mode	Spitless

Les chromatogrammes obtenus sont comme suit :

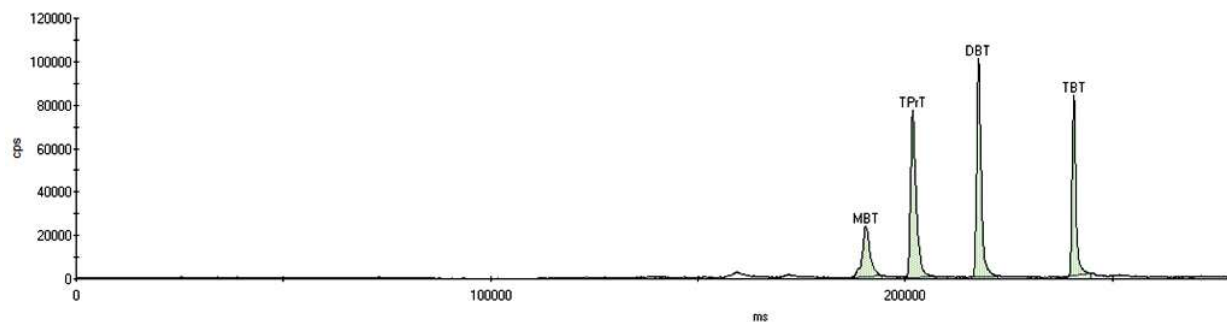


Figure A I-I : Exemple de chromatogramme type pour les espèces de butylétains. Le TPrT est le standard interne. L'ordre de rétention dans la colonne est MBT<DBT<TBT.

Annexe II – Annexe du Chapitre III

L'annexe du chapitre III présente la méthode des Peepers ainsi que les résultats bruts obtenus à l'aide de ces préleveurs. Enfin une partie de modélisation des flux à l'interface eau/sédiment est présentée et brièvement discutée.

I- Les capteurs Peepers

Les préleveurs Peeper sont des structures rigides en plastique contenant des volumes d'eau séparés du milieu environnant par une membrane poreuse. Ils servent à surveiller les composés dissous dans les milieux saturés (Teasdales, 1995). Les Peepers reposent également sur le principe de diffusion des composés jusqu'à l'obtention de l'équilibre entre le préleveur et l'eau environnante. L'efficacité de ces capteurs dépend du temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre pour un composé donné, du coefficient de diffusion du composé, de ses propriétés d'adsorption et de désorption, de la température de la solution environnante et de la porosité du sédiment. Les Peepers peuvent par exemple être utilisés pour la surveillance in situ des éléments traces. De plus ce type de capteur a des effets minimaux sur la diffusion due à la température et au dioxygène gazeux. Le temps de déploiement des Peepers peut varier de l'heure au mois en fonction du degré de contamination de la zone étudiée, du type de sédiment, des volumes associés au Peepers et de la taille des pores de la membrane. Les analyses expérimentales et théoriques sur la dynamique d'équilibration des Peepers peuvent être trouvées dans la publication de Webster et al. (1998).

Avantages

Ces capteurs permettent de surveiller la plupart des composés (inorganiques et organiques) présents en phase dissoute. Le principal avantage de ce capteur passif est qu'il peut mesurer la concentration de l'eau porale.

Limites

D'après les auteurs, la configuration de ce type de capteur ne permet de fournir que de petits volumes d'échantillon, même si les cellules peuvent être mises en commun.

Description des Peepers

Les Peepers utilisés sont composés de méthacrylate (base et couvercle) transparent. La base comporte deux séries de 51 logettes disposées côte à côte, espacées verticalement de 1 cm et pouvant contenir chacune un volume de 4.6 mL.

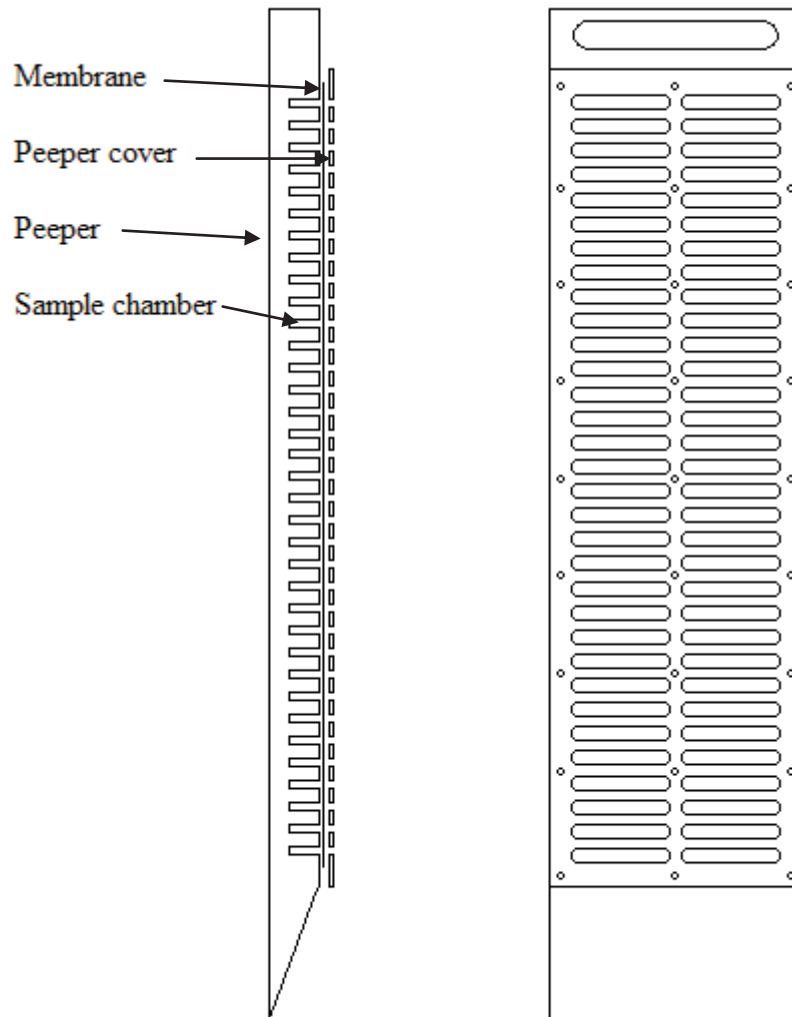


Figure A.II-1 : Schéma des préleveurs Peepers, coupe et face.

Préparation des Peepers

Avant utilisation, les plaques sont lavées dans un bain d' HCl 5% pendant 3 jours puis rincées à l'eau MilliQ.

En salle blanche, les logettes sont remplies avec de l'eau MilliQ. La membrane en polycarbonate (0.22 μ m) est rincée 3 fois à l'eau MilliQ avant d'être disposée sur les logettes. Le plus important dans cette étape est de ne pas laisser de bulles d'air entre les logettes et la membrane. Par la suite on fixe le couvercle avec les écrous en perçant la membrane en évitant de la déchirer. Les Peepers sont ensuite plongés dans une valise Pelicase® dotée d'une valve de surpression et remplie à 1/3 d'eau MilliQ puis dégazés sous atmosphère d'azote pendant au moins 15 jours.

Les Peepers sont conservés sous azote le plus longtemps possible et transportés sur le terrain dans la valise toujours sous azote.

Implantation des Peepers et durée d'équilibration

Sur le terrain, la valise est portée au plus près du lieu d'implantation. On passe au plongeur, déjà dans l'eau, les Peepers sortant de la valise. Leur insertion dans le sédiment se fait jusqu'au 2/3 par le plongeur.

Selon le dessin des Peepers, le temps d'équilibration *in situ* est de minimum trois semaines. Afin de s'assurer d'une équilibration optimale, le temps de déploiement des préleveurs est d'un mois du 20 février 2013 au 21 mars 2013.

Récupération et analyses

Après les quatre semaines de déploiement, les Peepers sont récupérés par le plongeur. Chaque préleveur est placé dans un sac individuel hermétique sous azote et l'ensemble est déposé dans la valise sous atmosphère d'azote. Le temps de trajet retour doit être le plus court possible afin de ne pas modifier les spéciations des éléments contenus dans les logettes.

Au laboratoire, sous boîte à gant, la membrane recouvrant les logettes est percée avec des seringues préalablement nettoyés à l'acide HNO₃ 20% et le contenu de la logette est réparti entre différents flaconnages selon le protocole de la Figure 2. L'interface eau/sédiment est déterminée (\pm 1 cm) par visualisation sur la membrane.

Une **première étape** sous boîte à gant consiste à répartir environ 5mL des logettes dans un tube ICPMS propre à l'aide de la seringue afin d'analyser les ETM et les OSn. L'acidification peut se faire en dehors de la hotte avec du HNO₃ suprapur à 1%. 5 mL d'échantillon sont disposés dans les flacons pour le DOC préalablement identifiés. L'acidification est effectuée

en dehors de la boîte à gant avec du H_3PO_4 . Le reste de l'échantillon dans la seringue est mis dans un tube ICPMS propre et fermer afin de conserver l'anoxie.

La **deuxième étape** consiste à sortir les Peepers de la boîte à gant ainsi que le portoir avec les tubes ETM et OSn et d'insérer dans la boîte à gant les portoir avec les tubes ICPMS contenant les réactifs pour la colorimétrie selon les protocoles établis.

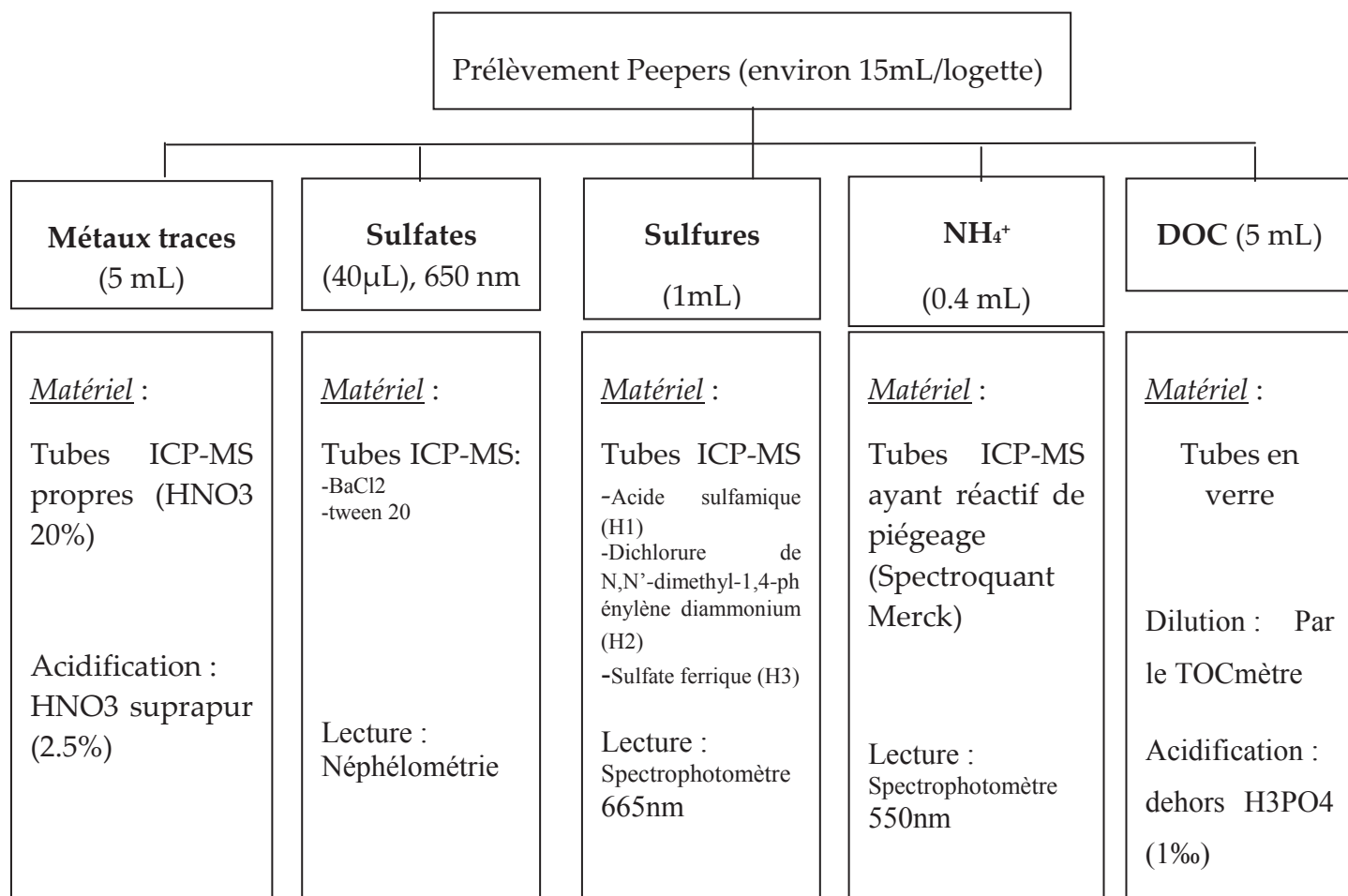


Figure A.II-2: Organigramme des analyses effectuées pour les Peepers.

II- Profils des concentrations des ETM par la méthode des Peepers

La première partie de cette annexe présente l'ensemble des données obtenues grâce au Peepers. Le tableau A.II-I reprend les résultats des ETM obtenus pendant les trois campagnes de Peepers à la station 19.

Annexe II

Tableau A.II-I : Concentrations en ETM pendant les trois campagnes de Peepers à la station 19.d.1 = sous la limite de détection.

Depth at SWI (cm)	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)			As ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13
12	12.1			151.7			77.1			3.6		
11	8.0	14.3		88.7	14.2		32.3	42.8		2.3	1.7	
10		13.4			19.6			36.4			1.8	
9	41.3	13.3		939.4	51.4		79.5	35.2		2.9	1.8	
8	31.5	11.9		832.9	16.8		68.5	26.8		2.5	1.9	
7		12.2	12.2		35.1	14.2		21.9	19.2		1.5	2.2
6	30.8	12.0	10.0	903.2	36.6	30.9	66.8	22.5	16.2	2.2	1.8	2.6
5	14.9	13.1	10.3	296.5	32.9	23.3	34.0	21.1	17.6	2.6	1.6	1.9
4	16.7	12.6	10.9	386.9	13.7	18.7	40.1	20.1	18.3	2.0	1.2	2.0
3	9.6	13.4	10.8	229.5	17.7	11.4	33.9	19.4	17.0	2.1	1.6	2.0
2	36.9	17.5	11.5	760.9	28.8	19.9	66.8	24.3	18.9	3.7	1.6	1.8
1	13.4	16.9	11.1	578.7	377.7	24.9	56.2	48.5	22.0	2.6	1.8	2.6
0	19.5	25.7	52.4	2008.5	76.3	95.4	79.9	84.6	61.5	7.6	1.7	2.8
-1	53.9	33.1	36.2	3463.6	68.8	4541.6	7.0	59.9	10.7	12.8	1.9	15.3
-2	51.0	24.1	23.6	1223.2	568.9	867.6	2.3	13.4	0.3	5.3	2.1	4.0
-3	37.8	20.0	20.1	374.0	649.6	138.1	4.5	17.6	0.3	2.1	1.7	1.7
-4	29.9	27.0	22.2	237.7	636.4	93.8	2.0	6.7	0.1	1.2	1.4	3.0
-5	24.7	27.5	21.5	47.1	627.8	44.1	3.0	2.1	d.1	1.2	1.8	1.9
-6	17.6	27.0	19.0	28.0	532.6	24.9	1.2	10.2	d.1	1.6	1.7	2.0
-7	15.2	25.0	15.0	29.1	395.9	24.9	1.3	1.6	d.1	1.5	1.5	2.3
-8	13.4	26.7	12.6	33.4	625.8	18.7	2.1	2.2	d.1	2.4	1.8	2.0
-9	11.6	28.2	18.1	30.7	678.0	31.0	1.8	3.2	d.1	3.1	2.1	2.1
-10	10.4	32.6	16.4	28.2	955.8	34.0	1.3	4.6	d.1	2.9	1.7	2.4
-11	11.2	33.7	24.6	46.3	698.6	13.2	4.0	8.3	d.1	3.6	1.2	2.1
-12	12.1	35.3	9.6	20.9	883.6	23.8	1.7	7.5	d.1	4.8	1.3	2.5
-13	11.1	36.8	15.2	32.9	1162.3	12.7	1.6	3.2	d.1	4.3	2.5	2.0
-14	14.9	36.0	8.2	26.6	922.2	23.1	1.7	4.0	d.1	2.5	2.1	2.3
-15	15.8	37.7	7.6	23.9	1037.5	19.8	1.3	3.1	d.1	3.2	3.2	2.0
-16	20.2	42.1	6.2	32.0	1292.2	16.3	2.4	0.6	d.1	3.2	2.9	2.1
-17	22.1	45.3	5.8	35.3	1208.0	21.5	2.1	1.0	d.1	2.4	2.3	2.5
-18	25.0	44.8	6.5	52.9	1027.3	37.3	3.1	3.8	d.1	2.4	1.6	1.7
-19	30.7	45.0	4.9	53.9	1015.5	24.5	2.9	3.1	d.1	1.8	2.4	2.0
-20	33.9	41.4	3.4	28.6	1057.9	18.9	1.5	0.8	d.1	0.9	1.9	1.9
-21	40.9	40.8	3.3	38.3	900.8	16.4	1.7	1.0	d.1	1.0	1.9	1.2
-22	49.8	43.5	3.3	48.1	831.4	16.9	2.0	0.9	d.1	0.6	1.8	1.1
-23	60.8	43.7	4.7	106.3	830.0	17.1	5.2	0.8	d.1	0.3	1.4	1.2
-24	70.8	48.8	6.1	94.8	846.5	17.7	3.7	4.1	d.1	1.0	1.9	1.3
-25	81.5	60.9	10.7	83.8	721.4	47.0	2.1	1.4	0.1	0.6	1.7	1.0
-26	93.8	75.4	17.8	92.6	549.3	57.8	1.1	1.1	d.1	0.6	1.6	0.9
-27	108.7	96.6	32.7	151.5	559.3	90.3	3.4	2.4	d.1	0.4	1.5	1.0
-28	129.4	116.7	49.6	191.8	490.7	115.9	2.8	0.9	0.0	0.6	1.9	0.7
-29	141.5	136.6	66.7	243.6	565.5	152.7	1.2	1.0	0.0	0.8	2.1	0.8

Annexe II

-30	155.2	148.8	91.9	411.1	621.7	222.1	3.3	1.1	0.8	1.2	3.5	0.5
-31	163.5	148.5	117.9	517.8	737.1	331.1	2.6	1.7	0.5	1.1	2.8	1.2
-32	170.8	159.1	138.2	538.1	735.9	437.0	2.6	1.6	3.3	1.7	3.6	1.0
-33	187.4	169.6	152.3	569.5	891.8	486.5	1.2	2.7	0.1	1.8	3.6	0.9
-34	204.7	184.1	164.6	1081.8	750.0	517.6	4.2	1.1	d.1	3.7	4.7	1.1
-35	219.8	181.0	183.7	1631.8	716.7	707.3	2.3	1.2	0.1	4.6	4.0	1.5
-36	218.4	188.6	192.2	1448.8	759.9	938.7	3.7	1.1	0.5	5.1	3.7	2.3
-37	228.7	189.8	210.6	1611.1	629.0	1190.4	6.6	0.9	0.4	5.5	4.6	3.0
-38	258.3	201.8	228.6	3293.5	680.8	1500.0	29.5	1.5	0.8	8.3	4.4	3.3
-39			249.2			1651.2			d.1			3.0
-40			258.3			1715.4			0.4			3.4
-41			266.4			1741.5			0.8			3.6
-42			288.0			1843.8			3.2			4.0

Depth at SWI (cm)	Li ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Sr ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Mo ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Ba ($\mu\text{g L}^{-1}$)			U ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13	sept-2012	févr-2013	sept-13
12	178.9			8074			11.7			12.4			3.7		
11	179.9	157.4		8033	8467		12.0	12.3		11.1	26.2		3.7	3.8	
10		138.9			8111			11.8			21.1			3.5	
9	173.5	143.3		7894	8216		9.8	11.6		13.5	21.6		3.6	3.7	
8	155.7	143.9		7733	8157		11.0	12.3		12.8	19.9		3.8	3.7	
7		141.0	192.2	7653	8041	8537	8.6	11.7	10.7	13.6	17.5	10.9	3.5	3.5	3.5
6	172.0	142.4	188.6	7854	8207	7677	10.8	12.2	10.0	14.1	19.0	9.4	3.9	3.8	2.9
5	168.2	143.3	180.3	8132	8117	7665	11.9	11.8	9.7	12.6	18.4	9.9	4.2	3.7	3.1
4	165.2	143.7	185.3	8001	8173	8207	11.3	11.9	10.9	13.1	17.2	9.8	3.8	3.8	3.4
3	156.3	155.4	186.7	7650	8260	8270	11.0	11.5	12.0	11.2	16.7	10.6	3.9	3.7	3.2
2	177.4	142.7	182.3	8437	8048	8106	11.2	11.6	10.9	14.0	16.6	10.9	3.9	3.6	3.2
1	162.1	146.9	180.2	7742	8084	8145	10.8	11.1	12.3	14.3	16.4	11.0	3.7	3.6	3.3
0	178.3	146.9	180.6	8408	8028	7845	12.3	5.7	10.0	13.8	15.0	11.3	3.6	3.8	3.0
-1	177.4	149.3	190.7	8283	7435	8020	9.8	5.5	10.9	17.7	14.1	15.4	2.6	4.5	3.0
-2	161.5	148.5	173.4	7982	7354	7891	6.9	4.7	12.1	14.5	16.0	11.8	2.2	3.2	3.1
-3	170.9	137.3	176.2	8302	7004	8171	5.6	3.9	6.7	16.5	16.9	12.6	2.1	3.0	2.2
-4	171.1	139.9	174.2	8339	7036	7916	6.9	1.6	2.1	16.7	18.5	14.7	2.6	2.3	1.7
-5	175.6	134.3	170.0	8387	7056	7705	4.2	3.2	1.0	20.7	19.5	19.7	1.8	2.2	1.1
-6	167.8	133.6	162.7	8265	7115	7428	1.0	3.9	0.4	24.8	21.0	19.6	1.4	2.1	0.9
-7	171.6	124.8	156.8	8113	6689	6671	0.7	5.9	0.7	26.5	19.8	25.5	1.3	2.2	1.1
-8	175.4	125.4	148.1	8156	6879	6459	0.7	4.3	0.6	28.4	21.3	23.7	1.4	2.2	0.9
-9	172.6	130.4	151.2	7980	6997	6465	0.8	9.0	0.5	29.3	22.4	25.8	1.4	2.5	0.8
-10	171.1	127.0	144.3	7946	6972	6513	0.8	6.9	0.2	30.5	23.6	25.7	1.4	2.2	1.2
-11	196.7	135.7	144.6	8024	7566	6470	1.1	4.2	0.4	31.3	25.3	26.2	1.6	2.0	1.1
-12	152.9	126.5	140.4	8173	7223	6224	0.9	4.7	0.5	34.2	23.6	24.9	1.6	1.9	1.2
-13	155.1	136.9	134.4	8300	7156	6569	0.9	8.3	0.4	33.8	24.5	27.9	1.5	2.4	1.3
-14	161.8	140.4	137.8	8578	7552	6599	1.5	9.7	0.3	38.0	22.3	27.8	1.6	2.9	1.3
-15	152.6	146.4	138.5	7987	7690	6746	0.9	11.7	0.4	36.5	23.2	29.9	1.4	2.6	1.2
-16	153.5	149.4	136.6	8118	7837	6443	0.8	12.1	0.6	36.9	26.0	27.6	1.5	3.0	0.8

Annexe II

-17	152.0	133.3	131.7	8053	7274	6486	0.7	11.8	0.3	37.4	24.5	30.6	1.4	2.6	1.2
-18	147.2	130.1	130.0	8030	7248	6487	0.7	11.9	0.7	40.0	25.9	29.2	1.3	2.6	1.2
-19	150.5	128.6	124.9	8378	7261	6546	0.7	11.8	0.2	43.8	28.0	33.2	1.4	2.7	1.1
-20	138.9	115.8	127.8	7896	6897	6392	0.8	10.9	0.2	42.6	27.9	30.8	1.3	2.9	0.9
-21	137.9	112.1	150.8	8138	6754	7916	0.6	10.9	0.3	43.6	29.0	31.7	1.3	2.7	0.9
-22	149.5	100.6	147.9	8113	6627	7897	0.5	11.7	0.5	48.5	30.2	32.9	1.3	2.7	0.8
-23	153.2	100.5	149.7	8504	6495	7602	1.2	11.6	0.3	51.8	32.7	31.7	1.6	2.6	0.8
-24	200.2	97.0	142.6	8485	6581	7286	1.1	12.2	0.9	51.0	34.8	33.9	1.5	2.9	0.8
-25	152.0	108.7	137.2	8357	6944	7123	0.9	13.9	0.7	52.0	37.1	34.1	1.4	2.7	0.6
-26	145.1	107.1	133.8	8552	7263	7105	1.2	20.0	0.9	56.6	42.6	37.6	1.5	3.1	0.9
-27	139.6	103.8	135.9	8398	7561	7469	1.3	14.0	1.6	56.7	46.2	39.1	1.3	3.0	0.6
-28	139.9	101.1	133.3	8611	7770	7520	1.5	14.4	1.2	59.5	49.5	39.6	1.3	3.0	0.7
-29	135.4	101.7	129.9	8704	8001	7232	1.5	14.1	1.5	61.1	52.3	39.8	1.1	3.1	0.7
-30	144.9	103.6	132.3	8847	8223	7524	2.1	15.3	2.7	64.0	55.3	37.9	1.2	3.1	0.7
-31	139.3	101.4	137.6	8984	8229	6997	2.4	14.1	2.4	65.7	56.4	36.1	1.3	3.0	0.7
-32	137.5	103.2	135.9	9134	8598	7090	2.5	15.1	2.6	68.2	60.1	37.5	1.2	3.1	0.8
-33	141.9	109.8	139.0	9171	8370	7438	2.4	13.4	2.5	68.7	60.0	38.8	1.3	2.8	0.8
-34	146.8	116.1	135.1	9678	8735	6995	4.1	14.2	2.9	70.7	60.0	35.4	1.3	2.6	0.6
-35	132.9	108.2	138.4	9076	8992	7244	4.0	14.9	3.1	67.8	64.6	37.6	1.2	2.8	0.7
-36	135.1	98.9	133.6	9316	8459	7034	3.9	13.8	4.0	68.7	61.7	34.7	1.0	2.7	0.8
-37	130.5	99.5	127.8	9223	8628	7092	3.4	14.5	4.3	67.4	62.9	36.1	1.1	2.5	0.9
-38	147.6	144.1	133.4	10158	9322	7708	7.3	18.9	6.1	72.3	63.5	41.3	1.7	2.4	1.0
-39			132.9			7765			5.6			41.7			0.9
-40			131.3			7540			5.8			40.8			0.9
-41			130.9			7472			6.6			41.2			1.1
-42			131.2			7792			9.1			40.7			1.4

Pour aller plus loin dans l'interprétation des échanges entre le sédiment et la colonne d'eau, le calcul de flux à l'IES a été effectué.

III- Modélisation des concentrations dans l'eau interstitielle

La distribution des éléments traces dans l'eau interstitielle des sédiments de Port-Camargue est relativement atypique. Ainsi comme il a été démontré dans la partie précédente, un courant advectif issu d'une arrivée d'eau souterraine produit des modifications des concentrations en éléments sensibles au redox dans le sédiment profond. Toutefois, à l'interface eau/sédiment cette advection ne semble pas se produire ni impacter les concentrations. Pour quantifier le flux à l'IES, la méthode utilisée est la même que celle des études de Gallon et al. (2004), Couture et al. (2010) et Rigaud et al. (2013).

La distribution des éléments traces dans l'eau interstitielle tient compte de la diffusion moléculaire, de la bioturbation/bioirrigation et peut être décrite par l'équation de conservation de la masse à une dimension (Eq. 1) donnée par Berner (1980) et Boudreau (1997).

$$\left(\frac{\partial \phi C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - v \frac{\partial C}{\partial x} + \phi \alpha (C_\infty - C) R_{net} \quad (1)$$

Où x est la profondeur en cm (positif vers le bas depuis l'IES), C la concentration de l'élément étudié (μM), t est le temps en seconde, ϕ la porosité, D_S ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion moléculaire ($D_S = 0$ pour les solides), D_B ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de bioidiffusion,; v est la vitesse des flux advectifs ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$); α (s^{-1}) est le coefficient de bioirrigation; C_∞ (μM) est la concentration dissoute dans les terriers (égal à la concentrations de la colonne d'eau) et R_{net} ($\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) est le taux net de réactions, ce qui correspond à l'équilibre entre les réactions de production (valeurs positives) ou de consommation (valeurs négatives) de l'espèce dans l'eau interstitielle. Cette équation ne tient pas compte de l'advection due au tassement ou aux écoulements des eaux souterraines qui peuvent être considérés comme négligeables (Boudreau, 1997).

Pour résoudre numériquement l'équation, nous avons utilisé le code PROFIL (Berg et al. 1998) avec des hypothèses sur de nombreux paramètres. Tout d'abord, on suppose que les profils des éléments dissous sont à l'état d'équilibre ($\partial C / \partial t = 0$). Cette hypothèse est largement

utilisé dans la littérature (Berg et al. 1998; Gallon et al. 2004, Couture et al. 2010, Rigaud et al. 2013) même si elle n'est jamais strictement valable dans un tel environnement où la variation saisonnière et les facteurs anthropiques sont susceptibles de modifier les conditions.

Deuxièmement, l'advection de l'eau interstitielle due au compactage des sédiments est négligée par rapport à la diffusion ($v = 0$) dans les 15 premiers centimètres du sédiment. Le taux d'enfouissement (v) à Port-Camargue est inférieure à 1 cm.an^{-1} , ce qui conduit à un nombre de Peclet de 0,8 (nombre de Peclet (Pe) = $v L / D_S$, Boudreau, 1997). Boudreau (1997) a défini que la diffusion est dominante sur l'advection lorsque $Pe < 1$. Enfin, le degré élevé de pollution dans la colonne d'eau et dans les sédiments à la station 19 empêche la colonisation des sédiments par les organismes benthiques. Par conséquent, le remaniement des sédiments lié à la bio-irrigation est absent dans cette étude (D_B et $\alpha = 0$).

En prenant en considération ces hypothèses, l'équation 1 peut être simplifiée et réécrite comme suit (Eq.2) :

$$\left(\frac{\partial \phi C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_S \frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (2)$$

Les valeurs de D_S sont obtenues pour chaque élément à partir du coefficient de diffusion moléculaire en eau libre D_0 corrigé pour la salinité, la température et la tortuosité des sédiments comme décrit par Boudreau (1997). Les résultats obtenus avec les Peepers fournissent une résolution de concentration raisonnable (1 cm) avec de nombreux points le long du profil. Cependant, les flux peuvent encore être sous-estimés en raison de la précision centimétrique en particulier près de l'IES où les conditions redox varient rapidement.

Zones de production/consommation

Les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles pour Fe, Mn, Mo, U et Cu et modélisées sont présentées en Figure A.II-3. Les concentrations, les sites de production et de consommation ainsi que les taux nets de réactions intégrées sur l'intervalle de profondeur (R_{net} dans $\text{nmol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) sont également présentées. Les calculs de saturation ont été réalisés avec le code Visual MINTEQ (KTH, Dept. of Land and Water Ressources Engineering, Stockholm), afin de déterminer l'indice de saturation (IS) des eaux interstitielles à l'égard de phases minérales entre 10 et 20°C.

Pendant l'été, la succession des processus de la diagenèse précoce est bien respectée dans les premiers centimètres avec la consommation de O_2 , la réduction de NO_3 , MnO_2 et $Fe(OH)_3$. La réduction des oxydes de Mn entraîne une augmentation de Mn^{2+} dans l'eau interstitielle ($R_{net} \sim 1.8E^{-7} \text{ nmol.cm}^{-3}.s^{-1}$) et par conséquent une diffusion vers la colonne d'eau ainsi qu'en profondeur. La diffusion de Mn^{2+} dans les sédiments plus profonds est limitée par une « consommation » rapide du Mn^{2+} ($R_{net} = -0.3E^{-7} \text{ nmol.cm}^{-3}.s^{-1}$). Cette consommation est en rapport avec la présence de sulfures dans les sédiments. Cependant, l'indice de saturation (IS) de phases minérales n'indique pas de précipitation de sulfure de manganèse (IS négatif = sous-saturé). Les sédiments profonds, compris entre 4 et 15 cm, agissent comme une zone de piégeage du Mn.

Une zone de production de Fe^{2+} apparaît également sous l'IES suite à la réduction de $Fe(OH)_3$. La production de $Fe(II)$ dans l'eau interstitielle à cette profondeur conduit à une diffusion vers le bas du sédiment et une consommation immédiate ($R_{net} -2E^{-04} \text{ nmol.cm}^{-3}.s^{-1}$) par la précipitation de fer avec les sulfures (FeS / FeS_2). Les calculs de saturation indiquent une précipitation de phases solides (IS > 0 pour chalcopyrite, mackinawite, FeS).

La précipitation de chalcopyrite explique l'absence de Cu dans l'eau interstitielle tout au long du profil. Le sédiment agit comme un puits pour Mo et U avec des taux net de réaction négatifs à l'IES (respectivement $-3.5E^{-08}$ et $-0.9E^{-10} \text{ nmol.cm}^{-3}.s^{-1}$). Pour Cu, une diffusion à l'IES est observée en lien avec la réduction des oxydes de Mn et de Fe. Plus bas dans le sédiment, le Cu est séquestré. Le taux net de réaction à l'IES est de $5E^{-6} \text{ nmol.cm}^{-3}.s^{-1}$.

En hiver, les concentrations de $Fe(II)$ et $Mn(II)$ sont plus élevées dans l'eau interstitielle à l'IES. Il est difficile de dire si l'advection liée à la décharge d'eau souterraine dans le sédiment n'entraîne pas de modification. De plus, comme vu dans la partie précédente, la zone sulfurée du sédiment semble absente pendant la période hivernale. Cette absence peut expliquer la présence en grande quantité de $Fe(II)$ et $Mn(II)$ liée à la réduction des oxy(hydr)oxydes. Les concentrations ne montrent pas non plus de réaction d'oxydation de $Fe(II)$ ou $Mn(II)$. La précipitation potentielle de $Fe(OH)_3$ ou MnO_2 est trop faible pour être clairement identifiée le long du profil. En outre l'indice de saturation de ces espèces indiquent une sous-saturation (IS < 0). Les profils de Cu, Mo et U démontrent la présence d'une petite zone anoxique ou suboxique sous l'IES. Le pic de $Cu(II)$ observé est lié à la réduction des oxydes de fer et de manganèse. La diminution des concentrations de Mo et U dissous est en lien avec la présence d'une faible concentration de ΣH_2S . En outre Mo et U montrent des

conditions oxiqes ou suboxiqes dans les sédiments plus profond avec des concentrations dans l'eau interstitielle égales ou supérieures à celles de la colonne d'eau et des zones de production à faible ($R_{net} \sim 0.8E^{-8}$ et $0.2E^{-9}$ nmol. cm⁻³.s⁻¹).

Flux à l'IES

Les flux à l'IES sont obtenus par la modélisation et le calcul du gradient de concentration d'éléments à l'IES avec le code PROFILE et sont présentés dans le tableau A.II-II.

Tableau A.II-II: Flux à l'IES en fonction des saisons (ng.cm⁻².s⁻¹). Les flux ont été modélisés par code PROFIL. Une valeur négative indique un flux du sédiment vers la colonne d'eau et une valeur positive d'un flux à partir de la colonne d'eau vers le sédiment.

	<i>Septembre 2012</i>	<i>Février 2013</i>	<i>Septembre 2013</i>
Fe	-5.42E-04	-3.93E-04	-1.62E-02
Mn	-1.10E-04	-3.73E-05	-1.23E-04
Mo	7.57E-06	1.78E-05	9.98E-06
U	9.12E-07	-5.28E-07	5.52E-07
Cu	-1.16E-04	-1.07E-04	-8.64E-05

Les flux de diffusion de Fe et Mn à l'IES sont indépendants de la saison et de l'état physico-chimique de l'eau recouvrant. La réduction du Fe(OH)₃ et MnO₂ libre dans la colonne d'eau du Fe(II) et Mn(II) qui réagissent plus ou moins rapidement avec l'oxygène et les différentes phases porteuses présentes dans l'eau. Cela implique un flux de Fe depuis le sédiment vers la colonne d'eau, avec un taux variable en été de $-5.42E^{-4}$ à $-1.62E^{-2}$ ng.cm⁻².s⁻¹ soit ~ 0.171 à 5.128 g.m⁻².an⁻¹ et environ 0.124 g.m⁻².an⁻¹ en hiver. Pour Mn, le sens du flux est similaire avec $\sim 1.15E^{-4}$ ng.cm⁻².s⁻¹ (~ 0.036 g.m⁻².an⁻¹) en été et trois fois moins en hiver (~ 0.012 g.m⁻².an⁻¹).

Pour Mo et U, les flux proviennent de la colonne d'eau vers le sédiment avec des taux beaucoup plus faibles. Le sédiment est par conséquent un puits pour les métaux et seule la resuspension semble pouvoir libérer le Mo et U adsorbées aux différentes phases du sédiment. Les flux de Mo sont constants entre l'été et l'hiver avec un flux de $\sim 1E^{-5}$ ng.cm⁻².s⁻¹ (~ 0.004 g.m⁻².an⁻¹). Les flux d'uranium sont plus importants en été qu'en hiver. En février, les flux de U sont inversés et une faible quantité de U se désorbe vers la colonne d'eau ($1.7E^{-4}$ g.m⁻².an⁻¹).

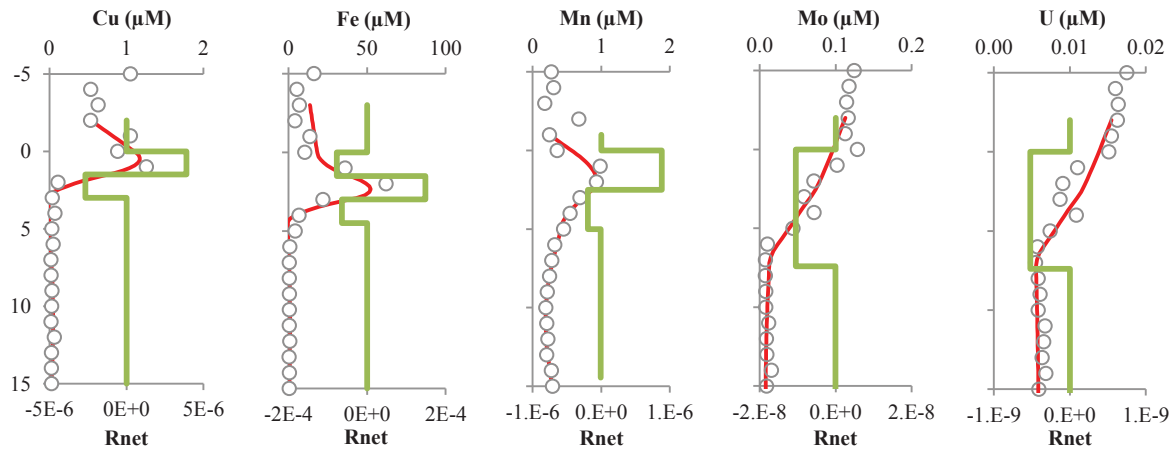
Les flux de Cu sont indépendants de la saison avec une gamme allant de $-8.64E^{-5}$ à $-1.07E^{-4}$ $\text{ng.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Ils sont dépendant des apports à la colonne d'eau par les activités portuaires. Les flux sont faibles par rapport aux valeurs trouvées à Port Macquarie à l'estuaire d'une rivière issue de drainages miniers acides ($0.55 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) depuis le sédiment vers la colonne d'eau (Teasdale et al. 2003). En comparaison, les flux de Cu à Port-Camargue depuis le sédiment vers la colonne d'eau sont d'environ $0.03 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

L'ensemble de l'étude du sédiment (particulaire et dissous) montre bien l'importance du sédiment à la fois par sa contribution en métaux dissous pour la colonne mais surtout dans la séquestration du Cu, notamment dans la zone de sulfures.

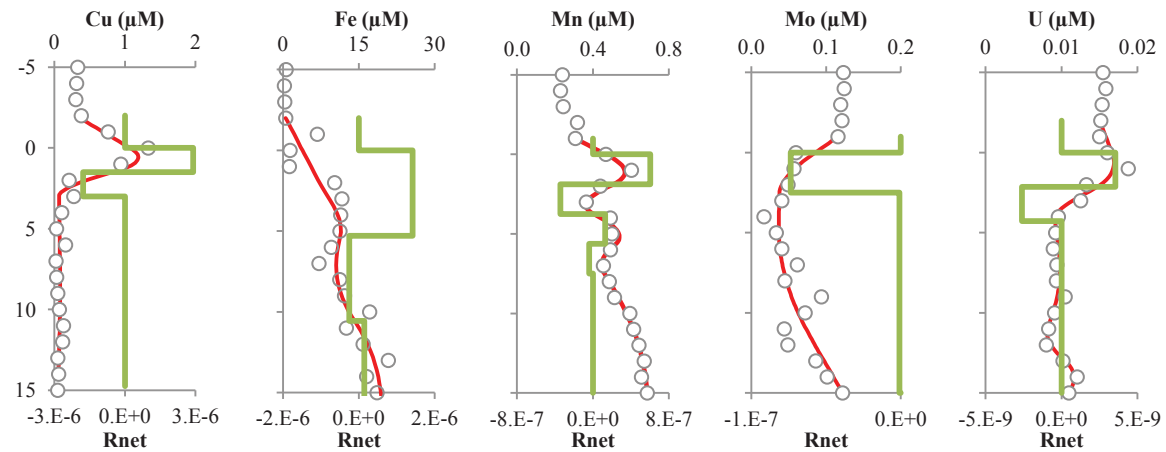
Références

- Berg, P., Rysgaard-Petersen, N. & Rysgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnology and Oceanography*, 43, pp.1500–1510.
- Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach, Princeton University Press.
- Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments, Berlin.
- Couture, R.M., Gobeil, C. & Tessier, A., 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, pp.1238–1255.
- Gallon, C. et al., 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17), pp.3531–3545.
- Rigaud, S. et al., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry*, 31, pp.35–51.
- Teasdale, P. et al., 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(3), pp.475–487.
- Teasdale, P., 1995. Pore water sampling with sediment peepers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14(6), pp.250–256.
- Webster, I.T., Teasdale, P. & Grigg, N.J., 1998. Theoretical and Experimental Analysis of Peeper Equilibration Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 32(11), pp.1727–1733.

Septembre 2012



Février 2012



Septembre 2013

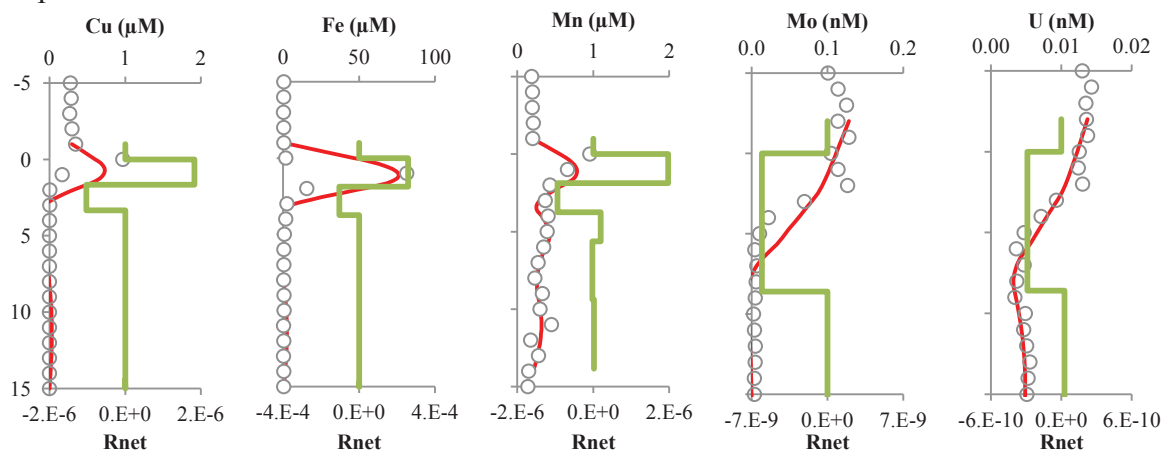


Figure A.II-3 : Concentration profiles of Cu, Mn, Fe, Mo and U obtained by Peepers during the three campaigns. The fit (red line) of experimental values, (open circle) areas and net rates of reactions (green line) obtained using PROFILE are reported (nmol.cm⁻³.s⁻¹)

Annexe III – Annexe du Chapitre IV

L'annexe du chapitre IV comprend dans un premier temps les photos des expériences de caging à Port-Camargue et les tableaux avec les résultats obtenus pour les ETM dissous et labile dans la colonne d'eau lors du suivi annuel et pendant le dragage. Ce même tableau présente également les résultats obtenus pour les OSn ainsi que les paramètres physico-chimiques.

I. Mise en place des expériences de caging *in situ*.

Les bivalves ont été situés dans la colonne d'eau à hauteur souhaitée, en les emprisonnant dans des cages grillagées sans métal. Les photos présentent le montage du caging.



Figure A.III-1 : Déploiement à Port-Camargue du montage artisanal de caging pour les bivalves.

II. Suivi de la contamination de la colonne d'eau

Le tableau A.III-I présente les mesures obtenues à chaque campagne pendant le suivi annuel de la colonne d'eau et pendant le dragage.

Annexe III

Tableau A.III-I : Concentrations du Cu, Zn et Mn et du Monobutyltin (MBT), Dibutyltin (DBT), Tributyltin (TBT) dissous. Les concentrations ont été déterminées pour la fraction dissoutes et labiles (DGT). Pour les stations, S= surface et B = bottom. (n.d= non déterminé).

Mois	Station	Cu DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu dissous ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn dissous ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn DGT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mn dissous ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TBT (ngSn L^{-1})	DBT (ngSn L^{-1})	MBT (ngSn L^{-1})	Salinité (‰)	DOC (mg L^{-1})	Conducti (mS cm^{-1})	O ₂ (mg L^{-1})	pH	Temp. (°C)
6 mars 2012	8-S	6.11	9.49	11.33	17.35	9.44	11.92	0.32	1.11	1.48	33.3	1.43	52.6	13.1	8.2	11.1
6 mars 2012	8-B	5.96	7.11	9.31	9.88	10.2	11.01	0.32	1.07	1.28	33.9	1.43	52.6	13.1	8.2	11.1
6 mars 2012	18-S	9.6	13.34	12.66	11.6	13.88	16.4	0.43	1.57	1.62	33.7	1.52	53.0	14.1	8.3	10.8
6 mars 2012	18-B	10.67	16.64	12.99	14.87	15.28	20.93	0.49	1.75	1.75	34.2	1.52	53.0	14.1	8.3	10.8
6 mars 2012	19-S	12.55	18.32	13.61	15.8	16.05	20.47	0.81	2.08	1.38	34.0	2.02	52.7	14.2	8.3	10.9
6 mars 2012	19-B	12.15	18.32	12.69	16.41	15.95	20.99	0.71	1.97	1.53	33.6	2.02	52.7	14.2	8.3	10.9
3 avril 2012	8-S	9.8	11.38	11.98	9.99	8.74	7.61	0.21	1.02	0.60	34.8	n.d	53.2	11.9	8.3	15.5
3 avril 2012	8-B	2.9	7.45	4.31	8.14	5.76	8.32	0.22	0.80	0.41	34.5	n.d	53.2	11.9	8.3	15.5
3 avril 2012	18-S	11.3	18.1	11.51	16.35	8.51	13.32	0.56	3.03	1.29	34.4	n.d	53.4	12.3	8.5	15.8
3 avril 2012	18-B	6	13.67	7.52	13.07	6.58	11.78	0.40	1.42	0.84	34.2	n.d	53.4	12.3	8.5	15.8
3 avril 2012	19-S	16.2	50.21	n.d	n.d	7.23	12.66	9.51	42.67	9.85	34.9	n.d	53.3	12.1	8.4	16.4
3 avril 2012	19-B	10.6	22.23	10.43	18.27	6.83	11.59	1.40	5.04	1.51	35.0	n.d	53.3	12.1	8.4	16.4
4 mai 2012	8-S	2.91	8.67	4.15	5.77	4	4.93	0.04	1.56	2.78	n.d	n.d	46.9	14.3	8.6	16.9
4 mai 2012	8-B	5.03	7.92	7.61	7.22	5.83	7.77	0.08	2.16	1.49	n.d	n.d	46.9	14.3	8.6	16.9
4 mai 2012	18-S	3.63	6.98	5.91	5.95	4.13	4.39	0.09	3.22	1.50	n.d	n.d	48.8	14.6	8.6	17.0
4 mai 2012	18-B	7.91	11.95	7.26	13.14	4.35	6.05	0.09	2.47	1.35	n.d	n.d	48.8	14.6	8.6	17.0
4 mai 2012	19-S	8.89	12.6	8.46	9.22	3.58	4.91	0.04	2.16	1.12	n.d	n.d	48.5	13.7	8.6	16.9
4 mai 2012	19-B	8.84	13.55	8.41	14.01	7.03	5.34	0.35	3.84	1.33	n.d	n.d	48.5	13.7	8.6	16.9
7 juin 2012	8-S	11.45	18.92	9.03	9.7	7.64	8.97	0.30	1.95	2.63	33.9	2.11	53.8	10.9	8.2	19.4
7 juin 2012	8-B	0.68	4.43	1.95	3.67	6.18	6.66	0.34	0.76	0.60	32.7	2.11	53.8	10.9	8.2	19.4
7 juin 2012	18-S	13.22	18.64	12.1	12.42	6.78	8.79	0.74	2.86	1.53	31.2	2.10	52.9	11.4	8.3	20.7
7 juin 2012	18-B	5.36	11.9	5.93	8.17	7.62	7.94	0.86	3.99	1.66	35.0	2.10	52.9	11.4	8.3	20.7
7 juin 2012	19-S	9.99	12.38	10.77	8.27	6.81	8.84	0.48	2.65	1.33	34.0	2.12	52.2	10.9	8.2	20.8
7 juin 2012	19-B	6.4	18.44	8.76	12.82	4.12	10.14	3.36	7.11	2.43	34.5	2.12	52.2	10.9	8.2	20.8
19 juillet 2012	8-S	15.1	23	8.77	14.61	6.6	12.14	0.04	3.39	1.30	n.d	n.d	55.0	9.2	8.1	20.7
19 juillet 2012	8-B	1.06	6.04	1.88	6.68	3.98	7.63	0.04	1.08	1.39	n.d	n.d	55.0	9.2	8.1	20.7
19 juillet 2012	18-S	17.95	24.22	11.37	17.13	7.18	15.95	0.31	4.84	1.38	n.d	n.d	55.0	9.8	8.1	22.6
19 juillet 2012	18-B	9.74	17.68	5.59	12.9	5.81	12.72	0.12	4.12	1.23	35.8	n.d	55.0	9.8	8.1	22.6
19 juillet 2012	19-S	18.17	26.81	10.11	19.33	6.52	13.61	0.16	8.37	1.68	35.0	n.d	54.5	7.4	8.0	23.2
19 juillet 2012	19-B	12.55	21.11	8.22	17.73	7.16	13.41	0.29	6.88	1.86	34.9	n.d	54.5	7.4	8.0	23.2
29 août 2012	8-S	6.62	7.37	3.83	10.59	5.82	9.79	0.52	3.06	0.95	35.2	n.d	54.6	8.5	8.1	24.1
29 août 2012	8-B	6.34	6.08	3.35	5.48	4.5	9.62	0.43	1.02	0.86	34.5	n.d	54.6	8.5	8.1	24.1
29 août 2012	18-S	10.76	13.58	9.06	15.36	12.92	13.98	1.05	4.69	1.24	34.4	n.d	54.4	8.3	8.1	24.2
29 août 2012	18-B	10.08	13.52	8.04	11.8	11.95	14.68	0.44	4.37	1.10	34.0	n.d	54.4	8.3	8.1	24.2

Annexe III

29 août 2012	19-S	11.97	24.53	18.48	28.77	19.27	19.53	0.55	9.75	1.88	34.4	n.d	54.6	7.3	8.0	24.7
29 août 2012	19-B	12.46	18.63	13.43	17.13	15.01	19.47	0.64	9.35	1.84	35.0	n.d	54.6	7.3	8.0	24.7
26 septembre 2012	8-S	3.05	4.09	4.54	19.13	4.69	5.43	0.40	2.20	2.37	34.2	n.d	55.8	8.8	8.0	19.8
26 septembre 2012	8-B	4.52	5.65	5.99	9.48	5.29	6.52	0.44	2.32	2.38	35.7	n.d	55.8	8.8	8.0	19.8
26 septembre 2012	18-S	9.96	12.44	12.4	15.73	7.38	8.79	0.35	8.15	4.05	35.0	n.d	57.4	8.1	8.0	20.1
26 septembre 2012	18-B	10.26	13.57	13.65	15.45	7.34	9.9	0.53	7.58	3.72	34.5	n.d	57.4	8.1	8.0	20.1
26 septembre 2012	19-S	13.65	20.98	16.01	21.46	7.68	10.47	4.26	18.60	5.81	35.3	n.d	57.8	7.9	8.0	20.4
26 septembre 2012	19-B	14.58	20.73	16.77	22.63	7.92	10.46	1.35	17.83	4.34	35.0	n.d	57.8	7.9	8.0	20.4
30 octobre 2012	8-S	6.97	12.1	9.42	9.15	5.34	6.56	0.79	2.62	1.99	32.4	2.37	53.3	10.1	8.1	14.1
30 octobre 2012	8-B	2.68	6.33	4.71	6.17	4.33	5.9	0.78	1.78	1.89	32.5	2.37	53.3	10.1	8.1	14.1
30 octobre 2012	18-S	14.32	20.37	15.61	17.93	7.43	8.86	1.04	4.70	2.15	32.4	1.59	53.0	9.3	8.3	13.9
30 octobre 2012	18-B	10.18	14.97	11.78	12.94	6.46	7.9	1.00	3.57	2.36	35.4	1.59	53.0	9.3	8.3	13.9
30 octobre 2012	19-S	16.22	29.09	20.27	23.61	8.35	8.96	4.28	23.40	3.59	35.0	1.71	52.3	9.8	8.4	13.7
30 octobre 2012	19-B	14.07	23.71	16.21	20.03	5.95	8.81	2.04	8.00	2.89	34.0	1.71	52.3	9.8	8.4	13.7
27 novembre 2012	8-S	4.92	7.29	6.89	11.78	3.76	4.57	0.44	1.17	0.81	30.1	1.42	49.0	9.9	7.8	13.9
27 novembre 2012	8-B	3.05	7.15	11.7	7.45	3.33	5.11	0.25	1.61	0.86	30.0	1.42	49.0	9.9	7.8	13.9
27 novembre 2012	18-S	7.66	12.1	10.63	13.38	4.55	4.73	0.44	2.94	0.96	30.3	1.32	48.3	10.2	8.1	13.6
27 novembre 2012	18-B	8.73	10.58	10.38	9.1	4.94	5.03	0.40	3.00	1.01	31.7	1.32	48.3	10.2	8.1	13.6
27 novembre 2012	19-S	11.55	16.5	20.77	15.87	4.5	5.27	2.13	6.80	1.72	30.9	1.74	47.5	9.8	8.1	13.2
27 novembre 2012	19-B	9.21	12.45	11.33	11.89	4.58	5.92	10.79	24.02	3.28	29.5	1.74	47.5	9.8	8.1	13.2
16 décembre 2012	8-S	4.31	6.02	8.9	6.08	3.41	3.68	0.22	0.62	0.78	31.0	1.16	43.3	11.2	7.9	10.8
16 décembre 2012	8-B	5.49	3.76	9.75	4.23	3.5	3.45	0.31	0.72	0.95	31.7	1.16	43.3	11.2	7.9	10.8
16 décembre 2012	18-S	6.79	8.67	11.74	7.59	3.95	3.94	0.21	1.15	0.79	31.9	1.40	43.1	11.7	8.0	10.0
16 décembre 2012	18-B	7.31	8.94	13.12	10.15	3.65	5.48	0.31	0.95	0.89	31.7	1.40	43.1	11.7	8.0	10.0
16 décembre 2012	19-S	7.9	12.99	13.2	11.22	3.5	4.28	1.27	1.55	1.06	32.0	1.35	42.6	11.9	8.1	9.7
16 décembre 2012	19-B	8.71	12.41	13.09	11.02	4.05	4.7	4.63	4.53	1.52	30.9	1.35	42.6	11.9	8.1	9.7
10 janvier 2013	8-S	2.83	7.89	5.6	6.84	2.12	3.33	0.37	1.11	1.40	33.7	n.d	36.7	11.7	8.1	9.2
10 janvier 2013	8-B	2.58	6.03	5.38	6.2	2.05	3.1	0.31	0.63	0.86	33.4	n.d	36.7	11.7	8.1	9.2
10 janvier 2013	18-S	11.95	12.78	17.52	11.69	3.65	3.93	0.81	2.11	1.43	32.9	n.d	36.4	13.5	7.9	8.1
10 janvier 2013	18-B	9.46	12.2	14.93	14.69	3.46	3.76	0.69	1.68	1.28	34.0	n.d	36.4	13.5	7.9	8.1
10 janvier 2013	19-S	14.12	31.92	19.6	29.02	3.13	4.4	3.79	5.64	2.25	33.5	n.d	35.8	13.3	8.0	7.5
10 janvier 2013	19-B	9.46	19.4	15.19	19.21	3.19	4.21	1.60	3.94	1.91	32.8	n.d	35.8	13.3	8.0	7.5
12 février 2013	8-S	3.7	5.95	9.85	9.74	2.57	3.65	0.40	0.69	0.98	32.5	1.47	45.8	13.3	8.0	9.3
12 février 2013	8-B	2.68	7.07	8.05	9.29	3.11	5.63	0.46	1.40	1.20	29.1	1.47	45.8	13.3	8.0	9.3
12 février 2013	18-S	4.09	6.82	8.86	9	3.14	3.78	0.53	0.91	0.95	30.4	1.46	44.4	13.5	8.1	9.2
12 février 2013	18-B	3.75	7.52	7.75	9.04	4.01	5.75	0.37	1.30	1.11	33.3	1.46	44.4	13.5	8.1	9.2
12 février 2013	19-S	3.11	7.58	6.9	11.95	1.91	2.94	2.05	1.89	1.15	32.4	1.38	44.9	14.6	8.1	9.1
12 février 2013	19-B	3.4	8.46	8.08	10.8	2.46	4.16	3.02	4.78	1.56	34.0	1.38	44.9	14.6	8.1	9.1
4 janvier 2014	8-S	2.70	4.82	4.02	4.77	2.99	3.47	0.20	0.23	0.70	28.9	1.59	41.8	11.2	8.3	12.0
4 janvier 2014	8-B	2.00	3.35	3.16	3.85	2.75	2.88	0.48	0.96	0.80	30.1	1.59	43.6	11.1	8.4	12.0

Annexe III

4 janvier 2014	18-S	5.39	6.41	5.97	6.34	3.90	4.28	0.18	0.39	0.72	30.8	1.32	45.1	11.0	8.6	12.0
4 janvier 2014	18-B	5.73	6.61	6.46	6.81	3.70	4.39	0.46	1.43	0.95	32.8	1.32	49.4	10.9	8.1	12.1
4 janvier 2014	19-S	5.46	10.64	7.76	11.46	3.15	4.46	0.22	0.58	1.03	29.6	1.39	45.2	11.3	8.6	11.3
4 janvier 2014	19-B	5.23	7.74	6.93	8.82	3.30	4.59	0.48	2.06	1.02	29.8	1.39	35.4	10.4	8.2	11.4
16 janvier 2014	8-S	7.12	9.89	8.16	8.74	4.46	4.94	0.63	1.34	1.42	n.d	1.27	32.9	10.9	8.1	12.0
16 janvier 2014	8-B	0.39	2.06	1.12	3.11	1.85	3.52	0.19	0.45	1.03	n.d	1.27	32.5	11.3	8.1	11.4
16 janvier 2014	18-S	7.72	11.19	9.17	11.58	5.75	6.20	1.24	2.26	1.40	n.d	1.29	27.0	11.4	8.4	11.0
16 janvier 2014	18-B	2.17	3.66	3.47	3.97	3.51	4.00	0.54	1.72	1.76	n.d	1.29	41.4	10.4	8.0	12.2
16 janvier 2014	19-S	6.05	8.17	13.03	13.93	4.18	4.20	1.40	5.27	2.92	n.d	1.19	44.4	10.0	8.3	12.0
16 janvier 2014	19-B	1.90	6.69	6.57	11.42	6.97	9.50	6.97	19.54	8.16	n.d	1.19	44.8	9.2	8.2	12.2
3 mars 2014	8-S	1.77	4.58	4.60	6.10	3.11	4.33	0.76	1.64	1.97	35.1	1.56	53.2	11.2	7.9	11.8
3 mars 2014	8-B	1.20	1.95	3.15	2.87	2.22	2.84	0.49	1.04	1.37	33.1	1.56	50.6	11.9	8.9	11.1
3 mars 2014	18-S	3.27	8.25	6.46	9.76	3.86	5.79	0.99	2.07	1.74	31.6	1.61	48.6	12.5	8.3	11.4
3 mars 2014	18-B	2.49	6.90	6.29	8.51	3.95	5.45	0.78	1.90	2.15	33.8	1.61	51.2	11.1	8.2	11.5
3 mars 2014	19-S	8.41	20.75	10.72	25.22	3.33	5.44	0.97	3.59	2.17	33.6	1.60	50.8	11.9	8.4	10.9
3 mars 2014	19-B	4.91	9.58	6.73	10.57	3.30	4.79	2.71	9.68	3.95	32.6	1.60	46.2	12.1	8.5	11.0
24 mars 2014	8-S	3.97	4.63	5.02	4.69	4.21	4.18	1.13	7.25	12.81	n.d	1.45	50.7	11.3	8.0	13.1
24 mars 2014	8-B	1.88	4.32	2.89	4.57	3.21	4.00	0.76	1.99	1.86	n.d	1.45	51.5	11.1	8.1	13.6
24 mars 2014	18-S	4.21	5.55	8.39	9.81	5.74	5.06	1.96	4.46	2.47	n.d	1.81	51.6	10.9	8.1	13.8
24 mars 2014	18-B	4.03	2.64	8.58	3.87	5.88	2.48	1.50	3.62	2.23	n.d	1.81	52.6	10.4	8.0	13.2
24 mars 2014	19-S	6.46	6.98	11.24	10.75	5.68	5.19	1.74	4.50	2.77	n.d	3.40	52.5	10.0	8.0	13.1
24 mars 2014	19-B	6.24	6.83	10.46	10.62	5.41	5.19	1.75	4.18	2.51	n.d	3.40	51.5	10.4	8.1	13.7
16 avril 2014	8-S	7.45	10.82	6.51	6.98	6.95	6.46	n.d	n.d	n.d	34.9	1.60	50.9	10.4	8.2	18.0
16 avril 2014	8-B	1.22	2.61	2.12	3.51	5.36	5.13	n.d	n.d	n.d	34.1	1.60	50.4	10.6	8.2	17.8
16 avril 2014	18-S	5.80	6.28	8.63	11.27	7.59	8.47	n.d	n.d	n.d	34.3	1.61	50.2	10.4	8.2	18.5
16 avril 2014	18-B	5.14	5.98	8.07	9.55	7.67	7.72	n.d	n.d	n.d	35.3	1.61	52.1	10.2	8.1	17.1
16 avril 2014	19-S	8.28	9.43	9.05	11.26	6.19	6.59	n.d	n.d	n.d	35.0	1.94	52.4	10.6	8.1	17.3
16 avril 2014	19-B	8.17	9.28	10.63	8.92	6.46	6.85	n.d	n.d	n.d	34.8	1.94	51.7	10.2	8.1	17.7
5 mai 2014	8-S	7.89	7.66	8.69	8.36	7.20	7.04	0.46	2.79	0.99	37.5	1.28	55.7	10.4	8.0	15.6
5 mai 2014	8-B	1.85	3.16	2.70	9.15	3.52	4.61	0.17	1.06	0.86	35.3	1.28	52.8	10.4	8.1	17.4
5 mai 2014	18-S	12.33	13.64	14.27	15.39	10.55	11.34	1.10	5.56	1.35	35.1	1.61	52.5	9.6	8.0	17.9
5 mai 2014	18-B	10.88	12.92	12.64	15.70	9.87	10.85	0.97	5.50	1.26	36.6	1.61	54.6	10.2	8.0	16.5
5 mai 2014	19-S	9.01	12.71	11.29	12.76	7.22	7.82	2.39	10.95	2.32	36.3	1.65	54.2	10.1	8.1	17.1
5 mai 2014	19-B	6.20	11.04	9.20	12.63	7.57	8.00	0.96	7.95	1.49	36.2	1.65	54.0	10.0	8.1	17.5
26 juin 2014	8-S	3.47	n.d	3.08	n.d	9.14	n.d	0.12	1.83	1.75	34.6	1.45	53.7	8.5	7.8	24.0
26 juin 2014	8-B	3.23	n.d	3.56	n.d	10.24	n.d	0.22	2.13	1.53	35.4	1.45	54.8	8.3	7.8	24.1
26 juin 2014	18-S	1.83	n.d	6.39	n.d	19.41	n.d	0.44	7.44	3.39	35.3	1.66	54.7	6.3	7.7	24.3
26 juin 2014	18-B	0.71	n.d	4.58	n.d	19.38	n.d	0.28	7.34	3.57	34.0	1.66	52.9	7.8	7.8	25.0
26 juin 2014	19-S	23.48	n.d	21.15	n.d	11.26	n.d	0.29	9.99	3.28	35.0	1.90	54.2	7.8	7.7	25.0
26 juin 2014	19-B	13.73	n.d	13.00	n.d	10.99	n.d	1.06	15.70	5.36	34.6	1.90	53.7	9.7	7.7	25.0

Annexe IV – Annexe du Chapitre V

L'annexe IV présente le principe de fonctionnement de l'ICP-MS MultiCollecteur Neptune utilisé au laboratoire GET de Toulouse.

Principe du MC-ICP-MS Neptune

Le MC-ICP-MS (fig.A.IV-1) comporte un secteur magnétique et plusieurs collecteurs (Cage de Faraday).

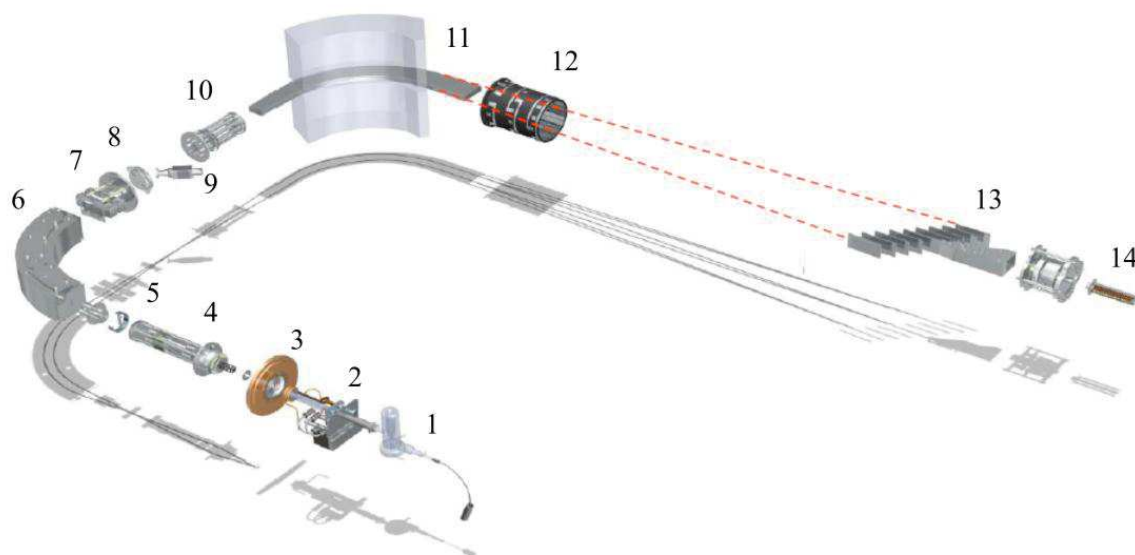


Figure A.IV-1 : Schéma du MC-ICP-MS Neptune (d'après la thèse de Jouvin)

1 : Système d'introduction, 2 : Torche et le plasma, 3 : Cônes en nickel, 4 : Premières lentilles d'extraction et de focalisation, 5 : Fente source déterminant la résolution de la mesure, 6 : Secteur électrostatique, 7 : Lentilles quadripolaires de focalisation, 8 : Fente tube, 9 : Vanne tube, 10 : Lentilles quadripolaires contrôlant la forme des pics, 11 : Secteur magnétique, 12 : Lentilles quadripolaires de dispersion, 13 : Cages de Faraday, 14 : Multiplicateur d'électrons.

De manière simplifiée, l'échantillon liquide est introduit dans une chambre de nébulisation transformant le liquide en micro-gouttelettes (aérosol). Ces micro-gouttelettes sont ensuite acheminées jusqu'au plasma d'argon ($\approx 8000^\circ\text{K}$). Le passage dans le plasma permet l'ionisation des éléments à mesurer (ions chargés positivement). Une partie de ce plasma ($\approx 10\%$) est échantillonnée par un premier orifice d'environ 1 mm de diamètre, au sommet d'un cône en nickel (« le sampler »), puis se détend sous l'effet du vide modéré (1-2 mbar) qui règne dans

une chambre de pompage différentielle (permettant de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse). Le plasma passe ensuite dans un deuxième orifice (« le skimmer »).

Pour obtenir une bonne séparation des isotopes, les ions traversent ensuite un analyseur électrostatique (ESA) afin de réduire leur dispersion en énergie. L'ESA fait office de filtre en énergie des ions (en fonction de leur énergie cinétique). Ainsi, au sein d'un groupe d'ions arrivant à l'entrée de l'ESA avec des vitesses différentes, n'en ressortiront que ceux qui possèdent la même énergie cinétique. Les ions pénètrent ensuite dans le secteur magnétique et sont triés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z), induisant un chemin variable des isotopes selon leur masse. Chaque sous-faisceaux ionique possède sa trajectoire propre et est ensuite recueillis dans les cages de Faradays munies d'amplificateur transformant le nombre d'ions (coups) en un signal électrique (en volts).

Le système de multicollecion composé de cages de Faraday a été configuré pour permettre la mesure simultanée des 2 isotopes du Cu (63, 65), des 4 du Zn (64, 66, 67, 68) et de la masse 62 du Ni pour vérifier d'éventuelles interférences avec le Ni (Maréchal et al. 1999).

Références

- Jouvin, D., 2009 - Fractionnement isotopique du cuivre et du zinc lors de processus biogéochimiques dans les sols. Thèse de doctorat.
- Marechal, N., Telouk, P. & Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1), pp.251–273.

Devenir et biodisponibilité du Cu, Zn et TBT dans un environnement portuaire fortement contaminé: la marina de Port-Camargue.

Le domaine côtier Méditerranéen et particulièrement les ports représentent à la fois des zones de fortes pollutions liées à la densité de population et d'activité mais également des zones de refuge pour de nombreuses espèces aquatiques. Des études préliminaires ont démontré que les sédiments de Port-Camargue soumis à une obligation de dragage présentent un niveau de contamination au cuivre et aux organoétains (OSn) important. Ces concentrations peuvent avoir des conséquences sur l'écosystème aquatique aussi bien en situation peu perturbée qu'au cours d'opération de dragage. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse consistent à caractériser l'état de la contamination dans les sédiments et la colonne d'eau, l'impact de cette contamination sur des organismes cibles, et identifier les processus contrôlant la dynamique des polluants dans la colonne sédimentaire et à l'interface eau/sédiment. Afin de réaliser les objectifs, l'étude a couplé une approche in-situ (prélèvements de carottes, échantillonnage d'eau interstitielle à l'interface, caging...) ainsi qu'une approche laboratoire in vitro (tests de sorption en microcosmes). Pour cela, l'étude de la contamination du compartiment sédimentaire (phase particulaire et dissoute) a été effectuée dans une première partie. Dans un deuxième temps, la spéciation du Cu, Zn et Mn ainsi que des OSn dans l'eau du port a été étudiée sur une période d'un an avant dragage puis pendant les six mois de dragage du port. Les effets de la contamination ont été étudiés sur des bivalves (Ruditapes et Loripes) immergés dans la colonne d'eau. Enfin, les isotopes du cuivre comme traceur de source de contamination ont été testés dans cet environnement simple, puisque le Cu anthropique provient essentiellement des peintures antifouling. L'ensemble de l'étude a permis de mieux comprendre le devenir, la dynamique et la biodisponibilité des composés utilisés dans les peintures antifouling, passées et actuelles, dans un environnement portuaire Méditerranéen fortement contaminé par le Cu et les OSn.

Environmental fate and bioavailability of Cu, Zn and TBT in a heavily contaminated harbor: the marina of Port-Camargue.

The Mediterranean coastal area, particularly harbors and marinas represent areas of high pollution associated with population density and activity. They are also places of refuge for many aquatic species. Preliminary studies have shown that sediments from Port-Camargue subject to mandatory dredging, present an important level of copper and organotin (OTs) contamination which can affect aquatic ecosystems. In this context, the objectives of this thesis are to characterize the state of contamination in sediments and the water column, the impact of this contamination on target organisms, and identify the processes that control the dynamics of pollutants in the sedimentary column and sediment/water interface. To achieve the objectives, the study coupled in situ approach (core samples, sampling of interstitial water at the interface, caging deployment...) and a laboratory in vitro approach (sorption tests in microcosms). For this study the contamination of the sediment (particulate and dissolved phases) was performed in a first part. Secondly, the speciation of Cu, Zn and Mn as well as OSn in the harbor water was studied over a period of one year before dredging and for the six months during the dredging operations. The effects of contamination were also examined on bivalves (Ruditapes and Loripes) immersed in the water column. Finally, the copper isotopes as tracers of source of contamination were tested in this simple environment, since anthropogenic Cu comes mainly from antifouling paints. The entire study has provided insight into the future, the dynamic and bioavailability of antifouling paint compounds present and past in a Mediterranean port environment heavily contaminated with Cu and OSn.