



HAL
open science

Apports de géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France)

Amonda El Houssainy

► To cite this version:

Amonda El Houssainy. Apports de géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France). Océanographie. Université de Toulon, 2020. Français. NNT : 2020TOUL0011 . tel-03267841

HAL Id: tel-03267841

<https://theses.hal.science/tel-03267841v1>

Submitted on 22 Jun 2021

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

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

ÉCOLE DOCTORALE 548 Mer et Sciences

Equipe CEM-Laboratoire MIO

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Toulon

Discipline : Chimie de l'Environnement

Spécialité : Géosciences de l'Environnement

Apports et géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France)

Présentée et soutenue publiquement le 02 octobre 2020 par

Amonda EL HOUSSAINY

Membres du jury :

Mme Elbaz-Poulichet Françoise, Directrice de recherche, <i>Université de Montpellier</i>	Rapporteur
M. Gagné Jean-Pierre, Professeur, <i>Institut des sciences de la mer de Rimouski</i>	Rapporteur
M. Schäfer Jörg, Professeur, <i>Université de Bordeaux</i>	Examineur
Mme. Grosbois Cécile, Professeur, <i>Université de Tours</i>	Examineur
M. Billon Gabriel, Professeur, <i>Université de Lille 1</i>	Examineur
Mme. Abi-Ghanem Carine, Maître de conférences, <i>Université Libanaise de Beyrouth</i>	Co-encadrante
M. Garnier Cédric [†] , Maître de conférences-HDR, <i>Université de Toulon</i>	Co-directeur
M. Khalaf Gaby, Professeur, <i>CNRS - Liban</i>	Co-directeur
M. Mounier Stéphane, Maître de conférences-HDR, <i>Université de Toulon</i>	Co-directeur

Cette page a été laissée intentionnellement blanche

Apports et géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France)

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Centre National de Sciences Marines – CNRS – Liban et l’Institut Méditerranéen d’Océanologie (MIO), avec l’équipe Chimie Environnement Marin (CEM) de l’Université de Toulon entre 2015 et 2020. Le travail a été financé par le Conseil National de la Recherche Scientifique – Liban et le projet METFLUX (Agence de l’Eau Rhône Méditerranée Corse, convention n° 2016 1364).

Apports et géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France)

La mer Méditerranée (MS) est une mer semi-fermée divisée en deux bassins : le bassin occidental et le bassin oriental. Les deux sites méditerranéens étudiés dans cette thèse sont situés respectivement dans chaque bassin : la baie de Toulon (nord-ouest de MS et sud-est de France) et la baie de St-Georges (à l'est de MS, Liban). Les deux sites sont soumis à une forte densité de population le long de la côte et sont exposés à de nombreuses activités anthropiques (telles que le tourisme, les transports maritimes, l'aquaculture, les rejets d'eaux usées et des activités industrielles) impactant l'environnement (colonne d'eau, sédiments, biote, etc.) avec différents polluants tels que les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM). Chaque site est caractérisé par la présence d'un fleuve dont une partie du bassin est fortement urbanisée : le Las (France) et le fleuve Beyrouth (Liban). Les sédiments sont considérés comme une source secondaire de pollution en raison des processus biogéochimiques influençant la mobilité des ETMM dans les sédiments. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont (1) d'étudier la contamination des ETMM le long des rivières et dans les deux baies ; (2) d'étudier l'influence de la diagenèse précoce sur la mobilité des ETMM ; et (3) de caractériser la matière organique sédimentaire dans les deux sites. Pour cela, des sédiments superficiels, des carottes sédimentaires, des eaux superficielles et interstitielles ont été collectés le long des deux rivières et dans les deux sites durant la période 2016 - 2018. Les échantillons de sédiments et d'eaux ont été analysés pour déterminer leurs principaux paramètres physiques, nutriments, carbone organique (dissous et particulaire) et les éléments majeurs /traces. Les résultats ont montré que les processus de la diagenèse précoce contrôlent fortement la mobilité des ETMM dans les sédiments. De plus, les résultats ont confirmé que la rade de Toulon est fortement contaminée suite à la deuxième guerre mondiale mais aussi aux activités contemporaines, et que les apports de la rivière Las n'impacte pas de manière significative les sédiments de la baie de Toulon. Quant à la baie de St-Georges, il a été constaté qu'elle est impactée par plusieurs activités (effluents

industriels rejetés sans traitement, ruissellement de la zone agricole) via les apports du fleuve Beyrouth et/ou par des apports directs (décharge côtière).

Mots-clés: sédiment, métaux traces, baie de Toulon, baie de St-Georges, contamination, diagenèse précoce.

Sedimentary geochemistry and contribution of trace metals in two urbanized Mediterranean coastal zones: Beirut (Lebanon) and Toulon (France)

Mediterranean Sea (MS) is a semi-enclosed sea divided into two basins: the Occidental and the Oriental basins. The two studied Mediterranean sites in this thesis are located respectively in each basin: Toulon Bay (N-W of MS and S-E of France) and St-Georges Bay (E of MS, Lebanon). They both host high population density especially along the coast and therefore exposed to numerous anthropogenic activities (e.g. tourism, marine transport, aquaculture, wastewater discharge, and industrial activities) contaminating the surrounding environment (water column, sediment, biota ...) with different pollutants such as trace metals and metalloids (TMM). In addition, each site is characterized by the presence of an urbanized river: le Las (France) and Beirut (Lebanon) rivers. Sediments are considered as a secondary source of pollution due to biogeochemical processes influencing TMM mobility in the sediments. In this context, the objectives of this thesis are (1) to investigate TMM contamination along the rivers and in bays; (2) to study the influence of early diagenesis on TMM mobility; and (3) to characterize sedimentary organic matter at both sites. For this, superficial sediments, sediment cores, superficial waters and pore waters were collected along the two rivers and on both sites during the period 2016 – 2018. Sediments and waters samples were analyzed for main physical parameters, nutrients, organic carbon (dissolved and particulate) and major/ trace elements. Results showed that early diagenesis processes strongly control TMM mobility in the sediments. In addition, the results confirmed that Toulon bay is strongly contaminated due to the 2nd World War and the current bay activities. The Las river inputs do not contribute and significantly affect the sediments of Toulon Bay. As for St-Georges Bay, we found that it has been impacted by several activities (industrial effluents discharged without treatment, runoff from agricultural zone) due to Beirut river and/or by direct inputs (coastal landfill).

Keywords: Sediment, trace metals, Toulon Bay, St-Georges Bay, contamination, early diagenesis

Voilà la fin de ces quatre années de thèse !! Ces quatre belles années sont passées en rencontrant de nombreuses personnes qui ont contribué à mon arrivée au bout de ce chemin.....comme on dit la dernière ligne droite en thèse !

Aujourd'hui je ne serai pas là sans mes directeurs de thèse auxquels mes premiers remerciements sont donc destinés à Cédric GARNIER, Stéphane MOUNIER et Gaby KHALAF. Un grand merci à Cédric de tout mon cœur qui était là pour tout soutien moral et scientifique. La rencontre était assez courte (malheureusement) mais il m'a appris beaucoup, particulièrement la rigueur, l'engagement dans la recherche et être juste. Cédric repose en paix. Je tiens à remercier aussi Steph (Mr. MOUNIER) pour son sens de l'autocritique, son soutien et sa présence pendant les coups durs, les mille discussions sur la science ou sur n'importe quel SUJET (et j'insiste sur cette partie). Steph, je te remercie de tes conseils pour apprendre à être un bon chercheur mais avant tout d'être une bonne personne au sein un groupe de collègues. Je tiens aussi à remercier Gaby, malgré la distance, il était toujours là pour le support et le soutien scientifique.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail. Je m'adresse aussi mes remerciements à Carine ABI-GHANEM pour son encadrement et sa participation à ce travail de thèse.

Mon arrivée en France était un grand changement de mode de vie, qui m'a confrontée à plusieurs difficultés mais aussi m'a permis de connaître des collègues et des amis adorables. Je tiens à remercier mes collègues au sein du laboratoire pour leur accueil et les bons moments qu'on a passés ensemble : Nath (je veux toujours être « j'ai pas aimé » et « la folle » qui a envahi ton bureau), Kahina (je pense toujours à ton soutien dans n'importe quel contexte), Véro (c'est vrai qu'on a partagé le même bureau mais je pense aussi au partage des fous rires et tous les moments durant ces quatre ans) et Sophie (pour ton soutien moral). Quant à toi Houssam, je te remercie, non pas uniquement en tant que collègue Libanais de laboratoire, mais aussi en tant qu'un membre dans ma famille, avec ta femme Carmen et ton petit fils Emirio. Un grand merci à Gaël (glagloux) pour ta présence et être toujours prêts à aider, à Christophe (je pense aussi aux petits accidents que j'ai eus) et aussi à Roland (et bien sûr je pense aux

stats et le cercle de corrélation). Aussi, un merci à Christian (#énervé, enchanté, râleur), Marie-Christine, Benjamin O., Benjamin M., Natacha, Dom et Jean Louis (et le bon tiramisu), Javier, Isaac, William, Margaux (et tes idées folles), Seb, Cyril et Nicolas.

Je remercie également mes amis (Victoire, Gaétan, Pierre Z., Gaultier, Louis, Jean Eudes, Pierre-Edouard, Marie, Lara, Joseph, Mathilde et Etienne, Ambroise, Laurent, Mika, Michel...) qui ont fait partie de ma vie et qui constituent Ma famille, ici, en France. Merci pour votre soutien, votre présence, merci pour les repas, les fous rires et les soirées partagées ensemble et pour les moments inoubliables 😊.

Avant de venir en France, j'étais au Liban. Là où tout a débuté ! Pour cela, je remercie mes amies (Rita, Jenny, Elsa...) pour leur présence, leur soutien, toujours à essayer de garder l'amitié entre nous malgré la distance. Je remercie également mes collègues au CNRS : Céline MAHFOUZ pour son soutien tout au long de ce chemin et aussi Myriam, Laury, Anthony, Elissar, Shérif pour les bon moments partagés 😊.

Je dois une grande partie de ce que je suis aujourd'hui, à ma famille (mon père, ma mère, mon frère, ma sœur et mon beau-frère). Je vous remercie pour toutes ces années partagées de bonheur malgré les difficultés. Je vous remercie de votre soutien indéfectible.

Dans notre domaine, on dit que la thèse et les moments de rédaction sont considérés comme une grossesse et un accouchement dur. Mais grâce à vous tous (Libanais et Français), c'était un bel accouchement.

Un dernier remerciement, à vous tous.

Table des matières

LISTE DES FIGURES	12
LISTE DES TABLEAUX	18
LISTE DES ABRÉVIATIONS	20
Introduction.....	21
Chapitre I - Généralités.....	25
<u>I.1. Éléments traces métalliques et métalloïdes</u>	<u>25</u>
1.1.1. Origine des éléments traces métalliques et métalloïdes	25
1.1.2. Devenir des éléments traces métalliques et métalloïdes dans le milieu aquatique	28
<u>I.2. Échanges entre phase dissoute et phase solide à l'interface eau - sédiment</u>	<u>35</u>
<u>I.3. Diagenèse précoce</u>	<u>37</u>
1.3.1. Considération générale sur les réactions diagénétiques	37
1.3.2. Conséquences des mécanismes de la diagenèse précoce sur la mobilité des ETMM	41
<u>I.4. Réactivité de la matière organique</u>	<u>43</u>
1.4.1. Cycle de la matière organique dans le milieu aquatique	44
<u>I.5. Présentation des zones d'étude : écosystèmes méditerranéens côtiers</u>	<u>49</u>
1.5.1. La mer Méditerranée	49
1.5.2. La baie de St-Georges au Liban	51
1.5.3. La Rade de Toulon en France	55
1.5.4. Historique scientifique et éléments de conclusion.....	59
Chapitre II - Matériels et méthodes	65
<u>II.1. Stratégie d'échantillonnage</u>	<u>65</u>
II.1.1. Prélèvement et traitement des sédiments	66
II.1.2. Prélèvement et traitement des échantillons d'eaux	73

II.2. Analyses des échantillons	74
II.2.1. Analyses de la fraction solide	74
II.2.2. Analyses des eaux.....	80
II.2.3. Spectrophotométrie UV/Vis et Fluorescence 3D	83
Chapitre III - Étude de la contamination et des apports en ETMM dans la baie de St-Georges - Liban	86
III.1. Les métaux traces de la rivière Beyrouth à la baie de St-Georges.....	87
III.1.1. Résultats des analyses du transect rivière Beyrouth - Baie St-Georges	87
III.1.2. Evolution des ETMM le long du transect rivière Beyrouth - Baie de St-Georges.....	100
III.1.3. Conclusion sur les apports de la rivière Beyrouth	107
III.2. Distribution and diagenesis of trace metals in marine sediments of a coastal Mediterranean area: St-Georges Bay (Lebanon)	109
III.2.1. Introduction	109
III.2.2. Bilan de cette section.....	130
III.3. Caractérisation de la matière organique dissoute fluorescente dans la Baie de St-Georges - Liban	131
III.3.1. Description de la MO dissoute et particulaire	131
III.3.2. Caractérisation de la MO dissoute et particulaire.....	148
III.3.3. Conclusion sur la caractérisation de la MO dissoute et particulaire.....	153
Chapitre IV - Étude de la contamination et des apports en ETMM dans la rade de Toulon - France	155
IV.1. Les métaux traces métalliques du Las jusqu'à la rade de Toulon.....	156
IV.1.1. Présentation des résultats du transect Las - rade de Toulon	156
IV.1.2. Comportement des ETMM le long du transect Las - rade de Toulon.....	169
IV.1.3. Conclusion sur les apports de Las	173
IV.2. Métaux traces dans les sédiments de la rade de Toulon (France).....	174
IV.2.1. Résultats des teneurs en ETMM dans les profils sédimentaires	174
IV.2.2. Diagenèse dans la rade de Toulon : discussion	189

IV.2.3.	Conclusion sur la diagenèse précoce dans la rade de Toulon	195
IV.3.	<u>La matière organique dans les sédiments de la rade de Toulon</u>	197
IV.3.1.	Présentation des résultats de la MO dissoute et particulaire	197
IV.3.2.	Discussion sur la matière organique colorée	215
IV.3.3.	Conclusion sur la matière organique à Toulon.....	220
Chapitre V - Étude comparative de deux zones côtières méditerranéennes : la baie de Toulon et la baie de St-Georges		222
V.1.	<u>Introduction</u>	222
V.2.	<u>Caractéristiques et comportement de la matière organique dans les sédiments et les eaux</u>	226
V.2.1.	Identification et évolution des composants PARAFAC	226
V.2.2.	Comparaison SUVA ₂₅₄ et HIX des deux sites	230
V.3.	<u>Rivières, eaux côtières et sédiments</u>	232
V.4.	<u>Contamination des sédiments et réactions diagénétiques</u>	239
V.4.1.	Distribution des métaux traces.....	239
V.5.	<u>Diagenèse précoce et métaux traces.....</u>	244
V.6.	<u>Conclusion.....</u>	247
V.6.1.	Interface Rivière-Mer	247
V.6.2.	Diagenèse et contamination : deux sites, deux fonctionnements.....	249
Conclusion générale et perspectives		253
Bibliographie		257
Annexes.....		293
<u>Annexe chapitre II.....</u>		293
<u>Annexes résultats</u>		294
<u>Annexes section III.1</u>		296

<u>Annexes section III.2</u>	<u>302</u>
<u>Annexes section IV.1.....</u>	<u>306</u>
<u>Annexes section IV.2.....</u>	<u>310</u>
<u>Annexe chapitre V.....</u>	<u>314</u>

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Représentation schématique des voies d'échange entre les compartiments atmosphère/eau/sédiments et des processus biogéochimiques contrôlant la mobilité des ETMM (d'après Achard, 2013; Burdige, 2002; Mason, 2013; Rigaud, 2011).	28
Figure I-2: Séquence verticale théorique des réactions diagénétiques redox primaires dans les sédiments et leurs équations (Chester, 1990; Froelich et al., 1979).....	39
Figure I-3: Schéma illustrant le cycle de carbone (Sigg et al., 2014). Les abréviations dans la figure correspondent à DIC : carbone inorganique dissous, DOC : carbone organique dissous, POC : carbone organique particulaire, COC : carbone organique colloïdal, P : photosynthèse, R : respiration.	45
Figure I-4: Cycle biogéochimique de la matière organique dans la zone côtière modifié (Ferretto, 2014).	46
Figure I-5: La Carte de la mer Méditerranée montrant les deux sites étudiés : La Baie de St-Georges au Liban (point jaune) et la rade de Toulon - France (point rouge).	49
Figure I-6: Population des villes côtières méditerranéennes (AEE-PNUE/PAM, 2014).	50
Figure I-7: Carte de la Baie de St-Georges montrant la localisation de la Rivière de Beyrouth et les différentes sources de pollution.....	51
Figure I-8: Le dépotoir de Dora avant le déplacement des déchets solides (a) et après le déplacement des déchets (b) (El Houssainy).....	52
Figure I-9: Le déversement des produits pétroliers et des déchets solides dans le port des pêcheurs de Dora (El Houssainy).	53
Figure I-10: Décharge des déchets et rejets des effluents de différentes origines dans le fleuve de Beyrouth (Maatouk, 2015).	55
Figure I-11: Carte de la rade de Toulon montrant la localisation du barrage de Dardenne, le «las» et les différentes sources de pollution.....	56
Figure I-12: Barrage de Dardenne (http://laurejo.canalblog.com/archives/2011/02/09/20337423.html , consulté le 19/2/2020).....	58
Figure I-13: Le Las (El Houssainy).....	58
Figure II-1: Carte montrant la localisation des stations de prélèvement le long de la rivière Beyrouth et dans la baie de St-Georges - Liban. Les points roses indiquent les échantillons (sédiments de surface + eaux) du transect et les étoiles jaunes indiquent les stations des carottes sédimentaires (colonne d'eau + profil sédimentaire).	68
Figure II-2: Carte montrant la localisation des stations de prélèvement le long du Las et dans la rade de Toulon - France. Les points roses et rouges indiquent les échantillons (sédiments de surface + eaux) du transect et les diamants verts indiquent les stations des carottes sédimentaires (colonne d'eau + profil sédimentaire).....	69

Figure II-3: Prélèvements des carottes sédimentaires maintenues verticalement afin d'éviter la perturbation de l'interface sédiment - eau (El Houssainy)..... 70

Figure II-4: Prélèvements des sédiments et des eaux interstitielles sous atmosphère inerte (El Houssainy).
..... 70

Figure II-5: Schéma des prélèvements et traitement des échantillons (carotte sédimentaire et colonne d'eau). 71

Figure II-6: Schéma des étapes clés de la découpe des sédiments, de la récupération et de la conservation des échantillons des sédiments, des eaux de surface et des eaux interstitielles en fonction des contraintes analytiques (liste des abréviations page 20)..... 72

Figure II-7: Diffractogramme montrant les différentes phases dominantes dans la première couche de sédiments à la station D0 dans la baie de St-Georges. 75

Figure II-8: Diffractogramme montrant les différentes phases dominantes dans la première couche de sédiment à la station LAS1 dans la rade de Toulon. 75

Figure III-1: Distribution de la taille des grains des sédiments superficiels étudiés le long du transect dans la baie de St-Georges. 88

Figure III-2: Teneurs de COT, ST, Al et Fe le long de transect (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges.
..... 89

Figure III-3: Teneurs sédimentaires de Mn, Cr, Co, Ni, Ag, Cu, As, Cd, Pb et Hg le long des transects (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges. La ligne rouge indique la valeur du fond géochimique selon Akkar (2008) quand elle existe..... 91

Figure III-4: Normalisation des ETMM par rapport aux teneurs en Al..... 93

Figure III-5: Pourcentage d'extractions sélectives (ascorbate, acide et alcaline) dans les sédiments superficiels le long du transect (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges - Liban. 95

Figure III-6: pH, Eh, salinité, COD et concentrations de traceurs diagénétiques le long du transect fluvial et marin dans la baie de St-Georges - Liban. 97

Figure III-7: Concentration des éléments traces métalliques dissous le long du transect fluvial et marin dans la baie de St-Georges - Liban. 99

Figure III-8: Rejet des eaux usées (flèche et cercles rouges) dans la rivière de Beyrouth aux stations (a) B_02, (b) B_03 et (c) tout le long de la partie canalisée de la rivière. La flèche rose en (b) montre une industrie de céramique. 105

Figure III-9: Map of the studied area and location of the sampled sediment cores D0, D1 and D2. 112

Figure III-10: Correlation of POC, TS and all elements studied in the sediments. 116

Figure III-11: POC, TS, Fe, Mn, Ag, Cd, Pb, Co, Cr, Cu, As and Hg profiles in the three sediment cores: D0 (blue), D1 (red) and D2 (green). 118

Figure III-12: 3D representation of the three principal components obtained by PCA treatment of the dataset for (a) the sediments samples of D0 (blue), D1 (red) and D2 (green) and (b) the 33 elements. The blue circle indicates elements driving D1 (blue circle), the red circle the correlation between Hg and POC and green circle elements driving D2. 119

Figure III-13: Average and standard deviation of metal enrichment factor (EF) in three sediment cores: D0 (blue), D1 (red) and D2 (green). The dashed lines indicate four of the five categories cited in section 3.3.
..... 120

Figure III-14: Mean percentage of trace elements extracted with Ascorbate pH=8.2, HCl 1M and NaOH 0.1M for each sediment core D0, D1 and D2 all along sediment depth.....	122
Figure III-15: pH, Eh, dissolved organic carbon, nutrients and dissolved trace element profiles in pore waters extracted from the three sediment cores D0 (blue), D1 (red) and D2 (green).....	124
Figure III-16: Pourcentages de carbone organique particulaire (COP, A), carbone total (CT, B), azote total (NT, C), soufre total (ST, D), carbone organique extrait au NaOH (COE, E) et azote extrait au NaOH (NOE, F) le long du transect fluvial et marin des sédiments superficiels.....	132
Figure III-17: Pourcentages de carbone organique total (COT, A), carbone total (CT, B), azote total (NT, C), soufre total (ST, D), matière organique extraite (COE, E) et azote extrait (NOE, F) dans les trois carottes de sédiment D0, D1 et D2.	134
Figure III-18: Schéma visualisant l'ensemble de données RIV, MAR, D0, D1 et D2 décomposés par CP/PARAFAC. Le nombre des MEEF décomposées est indiqué entre parenthèses.	135
Figure III-19: MEEF des trois composants obtenus de la décomposition CP/PARAFAC des échantillons des eaux de surface et des sédiments superficiels extraits du transect (fluvial et marin) (ensemble de données (1) et (2)).	137
Figure III-20: MEEF des composants obtenus de l'ensemble de donnée (3) constitué des eaux interstitielles et de la matière organique extraite des sédiments des trois carottes sédimentaires D0, D1 et D2 dans la baie de St-Georges - Liban.	138
Figure III-21: Evolution des composants CP/PARAFAC le long de transect fluvial - marin dans les eaux de surface (bleu, A à D) et dans les sédiments extraits avec NaOH 0,1 M (marron, E à H).....	141
Figure III-22: Evolutions des composants CP/PARAFAC dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (A à D) et dans les sédiments extraits avec NaOH 0,1 M (E à H) dans les trois carottes de sédiments D0, D1 et D2.	142
Figure III-23: SUVA ₂₅₄ et les indices de fluorescence dans les eaux superficielles (bleu, A-D) et dans les eaux des sédiments extraits par NaOH 0,1M (marron, F-H) le long du transect fluvial et marin.	145
Figure III-24: Les profils de SUVA ₂₅₄ et des indices de fluorescence dans les colonnes d'eaux et les eaux interstitielles (A-D) et dans les sédiments extraits (E-H) dans les carottes sédimentaires D0, D1 et D2.	147
Figure IV-1: Distribution en taille des particules des sédiments superficiels étudiés le long des transects fluviaux et marins.....	157
Figure IV-2: Concentrations des COP, ST, Al, Mn et Fe dans les sédiments superficiels des transects (fluvial et marin) au Las et dans la rade de Toulon – France.	158
Figure IV-3: Teneur en Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb et Hg dans les sédiments des transects (fluvial et marin) au Las et dans la rade de Toulon.	160
Figure IV-4: Teneurs normalisées de Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb et Hg dans les sédiments des transects (fluvial et marin) au Las et dans la rade de Toulon.....	161
Figure IV-5: Pourcentages d'extractions sélectives des ETMM par l'ascorbate (A), l'acide HCl (B) et alcaline par NaOH (C) dans les sédiments superficiels le long des transects fluvial et marin de la rade de Toulon. Le symbole X en bleu indique que les mesures de Cd ne sont pas présentées.	164
Figure IV-6: pH, Eh, salinité et COD le long du transect fluvial et marin dans la rade de Toulon.....	167
Figure IV-7: Concentration en ETMM dissous le long de la rivière Las et dans la rade de Toulon.....	168

Figure IV-8: Pourcentage de granulométrie (en nombre) dans différentes couches des quatre carottes sédimentaire LAS1 (bleu), LAS2 (rouge), LAS3(vert) et LAS4 (orange) en surface (clair), milieu (normal) et fond de carotte (foncé) dans la rade de Toulon.	175
Figure IV-9: Relation entre les éléments Fe, Ti et l'Al et la relation entre le carbone organique particulaire (COP %) et l'azote total (NT %) dans les sédiments de la rade de Toulon.	177
Figure IV-10: Profils de COT, TS et éléments majeurs/mineurs/traces dans les quatre carottes LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 collectées dans la rade de Toulon.	179
Figure IV-11: Moyenne et écart type du facteur d'enrichissement en métaux (FE) dans les quatre carottes «LAS1» (bleu), «LAS2» (rouge), «LAS3» (vert) et «LAS4» (orange). Les lignes pointillées indiquent quatre des cinq catégories citées dans la section II.2.1.2.1.	182
Figure IV-12: Valeurs moyennes de pourcentage d'extraction sélective des sédiments provenant des quatre carottes LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 dans la rade de Toulon.	183
Figure IV-13: Profils de pH, Eh, COD, traceurs diagénétiques dans la colonne d'eau, l'eau surnageante et l'eau interstitielle dans les trois carottes LAS2, LAS3 et LAS4.	185
Figure IV-14: Profils de ETMM dissous dans la colonne d'eau, l'eau surnageante et l'eau interstitielle.	188
Figure IV-15: Représentation 3D des trois composantes principales obtenues par traitement ACP de l'ensemble de données pour (a) les échantillons de sédiments et (b) les éléments.	192
Figure IV-16: Carbone organique (COP), Carbone total (CT), azote total (NT), ratio COP/NT, soufre total (ST), carbone organique extrait (COE), azote extrait (NOE) et ratios COE/NOE dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4.	198
Figure IV-17: Schéma visualisant les ensembles de données TRAN, LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 par CP/PARAFAC. Le nombre des MEEF incluses et décomposés dans l'ensemble de données est indiqué entre parenthèses.	201
Figure IV-18 : MEEFs des deux composants obtenus de la décomposition CP/PARAFAC des échantillons de colonne d'eau et des de sédiments superficiels extraits du transect (fluvial - marin) (ensemble de données (1)).	203
Figure IV-19: MEEFs des cinq composants obtenus de l'ensemble de données (2) constitué uniquement de matières organiques extraites de la carotte sédimentaire LAS1 dans la rade de Toulon - France.	204
Figure IV-20: MEEFs des composants obtenus de l'ensemble de donnée (3) constitué des eaux interstitielles et de la matière organique extraite des sédiments des trois carottes sédimentaires LAS2, LAS3 et LAS4 dans la rade de Toulon - France.	205
Figure IV-21: Contribution des composants obtenus après décomposition CP/PARAFAC dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (A à E) et pour MOE (F à J) dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 dans la rade de Toulon - France.	208
Figure IV-22: Les profils des indices de fluorescence dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (A-D) et dans les sédiments extraits (E-H) dans les quatre carottes sédimentaires de la rade de Toulon - France.	212
Figure IV-23: Représentation 2D des deux composantes principales obtenues par traitement ACP du jeu de données dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (a) et dans les sédiments extraits (b) dans les carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 de la rade de Toulon. Les ronds vides présentent les couches < 8 cm et pleins > 8 cm.	214

Figure V-1: Carte méditerranéenne montrant la localisation des deux sites étudiés : Baie de Toulon - France et Baie de St-Georges - Liban. 224

Figure V-2: Emplacement des pics EEM (points noirs) sur la base des rapports de la littérature et de la longueur d'onde d'excitation et d'émission définie de manière opérationnelle avec des frontières (lignes pointillées) pour cinq régions EEM selon Chen et al. (2003). Superposition des pics de fluorescence maximale (forme pleine) - épaulement (forme vide) dans les eaux de colonne, les eaux interstitielles, les sédiments superficiels et les carottes sédimentaires de la rade de Toulon (vert) et de la baie de St-Georges (bleu). 227

Figure V-3: Emplacement des pics EEM sur la base des rapports de la littérature et de la longueur d'onde d'excitation et d'émission définie de manière opérationnelle frontières (lignes pointillées) pour cinq régions EEM selon Chen et al. (2003). Ainsi que la superposition des pics de fluorescence maximale (forme pleine) - épaulement (forme vide) dans les eaux de colonne, les eaux interstitielles, les sédiments superficiels et les carottes sédimentaires de la rade de Toulon (vert) et de la baie de St-Georges (bleu). 228

Figure V-4: Répartition du rapport M/C des composants CP/PARAFAC selon sur la profondeur dans la colonne d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments extraits dans les deux sites étudiés: la baie de St-Georges (les eaux en bleu et les sédiments en orange) et la baie de Toulon (les eaux en vert et les sédiments extraits en rouge) 230

Figure V-5: $SUVA_{254}$ et indice HIX dans les eaux interstitielles de la baie de St-Georges (en bleu) et de la rade de Toulon (en vert). 231

Figure V-6: Rapport granulométrique (% de la taille des grains > 200 μm / % de la taille des grains < 200 μm) des sédiments superficiels le long des rivières (le Las et la rivière Beyrouth) et dans les deux baies (rade de Toulon et baie de St-Georges). La couleur va de plus en plus sombre de la rivière (plus clair) vers la baie (plus sombre). 233

Figure V-7: Moyenne des teneurs des éléments traces dans les sédiments le long de la rivière (a) et du transect marin (b) dans les deux sites étudiés: la rade de Toulon (en vert) et la baie de St-Georges (en bleu). La teneur en Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$) est multipliée par 100. Les traits en pointillés délimitent l'échelle maximale des ETMM dans les sédiments fluviaux (graphe de gauche). 236

Figure V-8: Concentrations moyennes en élément traces dissous dans les eaux de surface le long des rivières (a) et le long du transect marin (b) dans la rade de Toulon (en vert) et la baie de St-Georges (en bleu). La concentration de Pb (nM) est multipliée par 10. Les traits en pointillés présentent l'échelle maximale des ETMM dissous dans les eaux marines. 238

Figure V-9: Moyennes des teneurs de ETMM en relation avec la profondeur dans chacune des carottes sédimentaires collectées dans la rade de Toulon (vert) et la baie de St-Georges (bleu). La teneur en Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$) est multipliée par 10. 240

Figure V-10: Moyennes de la concentration en ETMM dissous dans les eaux interstitielles en relation avec la profondeur dans la rade de Toulon (vert) et la baie de St-Georges (bleu). 241

Figure V-11 : Représentation 3D des trois composantes principales obtenues par traitement ACP de l'ensemble de données pour (a) les échantillons de sédiments de la baie de St-Georges (en bleu) et de la rade de Toulon (en vert) et (b) les éléments. Le cercle bleu désigne les éléments marquant les sédiments de la baie de St-Georges (cercle bleu), le cercle rouge les éléments marquant les sédiments de la rade de Toulon et les éléments du cercle vert marquant la carotte sédimentaire LAS4. 243

Figure V-12: Profils DOC, Fe (II) et Mn (II) dissous dans les eaux interstitielles en profondeur dans les deux sites étudiés : Baie St-Georges (en bleu) et rade de Toulon (en vert). 245

Figure V-13: Profils dissous de As, Co et Pb dans les eaux interstitielles le long de la profondeur dans les deux sites étudiés : Baie St-Georges (en bleu) et rade de Toulon (en vert). Les traits en pointillés représentent la concentration en ETMM dissous maximale dans la baie de St-Georges (bleu) ou la rade de Toulon (vert). 246

Figure V-14: Représentation schématique de la zone étudiée de la rivière Beyrouth, les activités anthropiques et les niveaux de ETMM dans les eaux et les sédiments superficiels. 248

Figure V-15: Représentation schématique de la zone étudiée et le Las, les activités anthropiques et les niveaux de ETMM dans les eaux et les sédiments superficiels. 249

Figure V-16: Représentation schématique de la zone étudiée dans la baie de St-Georges, les activités anthropiques, les teneurs moyennes en ETMM dans la colonne d'eau, les profils verticaux de sédiments et des eaux interstitielles, les phases porteuses des ETMM et de la séquence diagénétique de Fe et de Mn. 250

Figure V-17: Représentation schématique de la zone étudiée dans la rade de Toulon, les activités anthropiques, les teneurs moyennes en ETMM dans la colonne d'eau, les profils verticaux de sédiments et des eaux interstitielles, les phases porteuses des ETMM et de la séquence diagénétique de Fe et de Mn. 251

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Sources anthropiques de certains éléments traces métalliques (Boucheseiche et al., 2002; Bradl, 2005; Charriau, 2009; Geffard, 2001; Miller and Orbock Miller, 2007)	27
Tableau I-2 : Teneur moyenne des ETMM dans la croûte continentale supérieure (CCS) ⁺ en ppm sauf l'Al et le Fe en %, dans des fleuves et dans l'océan en $\mu\text{g. L}^{-1}$ (Bruland and Lohan, 2003; Gaillardet et al., 2003; Morley et al., 1997; Wedepohl, 1995).....	31
Tableau I-3 : Les principales phases porteuses de quelques éléments traces métalliques et métalloïdes dans les fractions sédimentaires (Eggleton and Thomas, 2004; Hare et al., 2010; Shaw et al., 1990; Wedepohl, 1995).	32
Tableau I-4: Les composants fluorescents de la MODF dans les eaux de mer.....	48
Tableau I-5: Minimum et maximum des concentrations de métaux traces ($\mu\text{g.g}^{-1}$) mesurées dans les sédiments de différents rivières et sites méditerranéens. (*) couches superficielles d'une carotte sédimentaire (< 63 μm).....	61
Tableau I-6: Valeurs moyennes en ETMM dans certains sites méditerranéens, de fond géochimique dans la croûte continentale supérieure (UCC) et de fond géochimique de la rade de Toulon et du Akkar au Liban.	62
Tableau I-7 : Concentrations moyennes en ETMM dissous dans les eaux de surface des fleuves méditerranéens et des zones côtières méditerranéennes.....	63
Tableau II-1: Coordonnées des stations de prélèvements et type de prélèvement dans les 2 sites: la Baie de St-Georges (a) (en septembre 2016 et en juillet 2017) et la Rade de Toulon (b) (en mai/novembre 2016, en novembre 2017 et en mars 2018).....	67
Tableau III-1: Pourcentage de la taille des particules (en μm) dans les sédiments superficiels dans la baie de St-Georges.....	87
Tableau III-2: Phases minérales majoritaires (une couleur par phase) dans les sédiments en fonction de leur importance dans le diffractogramme (le rang).	89
Tableau III-3: Range and mean values of trace elements in sediment core from St Georges Bay - Dora - Lebanon. Average of trace element concentrations found in sediment from other sites, in the upper continental crust (UCC) and in the geochemical background of Lebanon.	115
Tableau III-4: Average values of grain size, mineralogy, POC, TS, Al, Mn, Fe and Rb in the sediments. ...	116
Tableau III-5: Fluorescence (épaulement) maximum dans les colonnes d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments des trois carottes sédimentaires D0, D1 et D2 de la baie St-Georges, le long du transect fluvial et marin. Les différentes couleurs indiquent les quatre composants obtenus, chaque couleur indique un type de composant ou un domaine commun.....	136
Tableau IV-1: Pourcentage de la taille des particules dans les sédiments superficiels dans la rade de Toulon - France.	156

Tableau IV-2: Différentes phases minérales majoritaires (une couleur par phase) présentes dans les sédiments superficiels étudiés dans la rade de Toulon en fonction de leur importance dans le diffractogramme (le rang).....	157
Tableau IV-3: Les facteurs d'enrichissement dans les sédiments superficiels de la rade de Toulon le long des transects (fluvial et marin). Les limites de FE sont données et exprimées par un code de couleur en suivant les suggestions de Sutherland (2000).....	162
Tableau IV-4: Composition minéralogique et valeurs min, max et moyennes de COP, ST, NT, Al, Mn, Fe et Ti dans les sédiments étudiés de la rade de Toulon.	176
Tableau IV-5: Fluorescence (épaule) maximale dans les colonnes d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 de la rade de Toulon et le long du transect (fluvial – marin).....	206
Tableau V-1: Description et caractéristiques de chaque site étudié : rade de Toulon et baie de St-Georges.	223
Tableau V-2: Quelques caractéristiques des deux rivières méditerranéennes étudiées : le Las et la rivière Beyrouth.	225

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- ETMM : Eléments Traces Métalliques et Métalloïdes
- CCS ou UCC (*en anglais*) : Croûte Continentale Supérieure
- MO : Matière Organique
- MOP : Matière Organique Particulaire
- CI : Carbone inorganique
- COP ou POC (*en anglais*) : Carbone Organique Particulaire
- MOD : Matière Organique Dissoute
- MOC : Matière Organique Colloïdale
- COD ou DOC (*en anglais*) : Carbone Organique Dissous
- COC : Carbone Organique Colloïdal
- MODL : Matière Organique Dissoute Labile
- MODSL : Matière Organique Dissoute Semi-Labile
- MODR : Matière Organique Dissoute Réfractaire
- MOS : Matière Organique Sédimentaire
- MOEI : Matière Organique de l'Eau Interstitielle
- MOE : Matière Organique Extractible alcaline
- MODC : Matière Organique Dissoute Chromophorique (ou colorée)
- MODF : Matière Organique Dissoute Fluorescente
- CE : Colonne d'eaux
- ES : Eaux surnageantes
- EI : Eaux interstitielles
- CT ou *CT* (*en anglais*) : Carbone Total
- NT ou *TN* (*en anglais*) : Azote Total
- ST ou *TS* (*en anglais*) : Soufre Total
- COE : Carbone Organique Extrait des sédiments par la solution alcaline
- NOE : Azote Organique Extrait des sédiments par la solution alcaline
- MEEF : Matrice d'Excitation et d'Émission de Fluorescence
- RCF : Relative Centrifugal Force
- FE ou *EF* (*en anglais*) : Facteur d'Enrichissement

Introduction

Les milieux aquatiques couvrent 70 % de la surface de la planète. Le milieu côtier, pour sa part, occupe 7 % de la surface terrestre et il est à l'interface entre l'océan et les continents. Ce milieu côtier joue un rôle important dans les cycles biogéochimiques des éléments et il constitue une des voies principales d'entrée de la pollution dans le milieu marin. Environ 80 % de la pollution marine provient des activités humaines terrestres (UN/MAP, 2017). La pression anthropique (par exemple : le développement et le rejet des effluents industriels, l'aquaculture, les activités portuaires, l'agriculture, le tourisme...) et la grande densité de population le long des côtes engendrent des effets négatifs sur l'état du milieu côtier en libérant divers contaminants.

Étant une mer semi - fermée avec des zones côtières fortement peuplées autour des deux bassins (oriental et occidental), l'accumulation des contaminants dans la mer Méditerranée a suscité l'attention des chercheurs depuis plusieurs décennies car elle affecte les écosystèmes marins et côtiers mais également, les activités économiques connexes telles que la pêche ou le tourisme. La pollution de la mer Méditerranée a fait l'objet de plusieurs actions dans le but d'évaluer et de maîtriser la pollution. On peut citer le « Mediterranean Action Plan » (MAP) et la Convention pour la protection du milieu marin et du littoral de la Méditerranée, connue sous le nom « convention de Barcelone » qui ont été adoptées en 1975. L'objectif de ces conventions est de réduire la pollution en mer Méditerranée, de protéger et d'améliorer l'environnement marin, contribuant ainsi à son développement durable (AEE-PNUE/PAM, 2014; UN/MAP, 2017). En addition, la Stratégie Méditerranéenne pour le Développement Durable (SMDD) 2016-2025 a aussi été adoptée. Cette dernière fournit un cadre politique intégrateur et un document d'orientation stratégique pour toutes les parties prenantes et partenaires pour traduire le programme de développement durable à l'horizon 2030 aux niveaux national, régional et sous-régional (UNEP/MAP, 2016).

Parmi les contaminants polluant la mer Méditerranée, les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) sont les éléments les plus persistants. Ils ont pour origine des sources ponctuelles (les activités portuaires, les stations d'épuration) ou diffuses (les dépôts atmosphériques) (Mason, 2013; Oursel, 2013). Une fois dans le milieu aquatique, ces ETMM se répartissent dans tous les compartiments et ont une grande tendance à s'adsorber sur différentes phases des sédiments. Par exemple, ils peuvent se complexer à la matière organique ou s'adsorber sur les (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn (Lu et al., 2014; Peng et al., 2009). C'est ainsi que les sédiments peuvent se transformer en puits « ultimes » mais aussi en sources secondaires d'ETMM pour l'écosystème environnant quand surviennent des remobilisations naturelles ou anthropiques (Pan and Wang, 2012; Rigaud et al., 2013; Shaw et al., 1990).

Ce travail de thèse est intitulé « Apports et géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France) ». L'étude porte sur la contamination en ETMM des sédiments et des eaux de deux sites méditerranéens côtiers : la rade de Toulon - France et la baie de St-Georges - Liban. Ces deux baies sont soumises à de fortes pressions anthropiques telles que le trafic maritime, les activités portuaires et les effluents industriels. Ces deux baies sont caractérisées par la présence de deux rivières urbanisées, le Las – France et la rivière de Beyrouth – Liban, ayant des régimes hydrodynamiques différents. L'étude réalisée au Liban, ainsi que les prélèvements des échantillons, ont été financés par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) du Liban et l'étude réalisée à Toulon – France s'inscrit dans la suite des actions du projet METFLUX (AERMC, convention n° 2016 1364).

Ce travail de recherche a pour but de donner un état de contamination de ces deux rivières, et d'étudier les processus biogéochimiques contrôlant la mobilisation des ETMM dans la colonne sédimentaire de ces deux baies. Ces processus sont regroupés sous le nom de la diagenèse précoce. La diagenèse provoque des nombreuses transformations biogéochimiques, ainsi que la redistribution des ETMM entre la phase solide et la phase dissoute. En deuxième partie, ce travail consiste à comparer l'influence de la diagenèse précoce sur l'état de contamination entre ces deux sites méditerranéens.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le chapitre I a pour objectif de présenter le cycle des ETMM dans un écosystème côtier, en particulier les processus biogéochimiques contrôlant la mobilité de ces éléments dans le compartiment sédimentaire, précisément la diagenèse précoce et les facteurs influençant cette distribution. Ce chapitre présente aussi les mécanismes de transformation de la matière organique en milieu côtier. Enfin, les différentes caractéristiques géographiques, morphologiques et historiques des deux sites étudiés sont présentées afin d'apprécier la particularité de chaque écosystème.

Le chapitre II détaille les approches analytiques et la méthodologie appliquée. Il présente les techniques de prélèvement et de traitement i) des carottes sédimentaires dans les deux baies, ii) des sédiments superficiels et iii) des eaux superficielles le long des deux rivières. Ainsi, l'étude des paramètres physico-chimiques, des concentrations des ETMM, des nutriments et de la matière organique particulaire et dissoute et de la distribution de ces éléments dans les différentes phases solides par plusieurs extractions y est détaillée. De même, ce chapitre présente les analyses de spectroscopie UV/Vis et de fluorescence 3D qui permettent de caractériser la matière organique.

Le chapitre III est divisé en trois parties. Le premier sous-chapitre s'intéresse à l'état de la contamination en ETMM dans les profils verticaux et présente les principales réactions diagénétiques contrôlant la mobilité des ETMM dans la baie de St-Georges (Liban). Le deuxième sous-chapitre se focalise sur la caractérisation de la matière organique. Le dernier sous-chapitre évoque l'état de contamination et l'influence de la rivière de Beyrouth sur la zone côtière avoisinante (Liban).

Le chapitre IV suit le même schéma que le chapitre précédent, en présentant cette fois l'influence de la diagenèse précoce et des apports du Las sur l'état de contamination des sédiments et de l'eau dans la rade de Toulon (France).

Enfin, sachant que ces deux sites sont soumis à des sources anthropiques différentes et présentant des régimes hydrodynamiques différents, **le chapitre V** présente une étude

comparative de l'état de contamination, de l'influence de la diagenèse précoce et de la nature de la matière organique entre les deux sites étudiés.

Chapitre I - Généralités

Ce chapitre décrivant le fonctionnement des systèmes côtiers est divisé en quatre parties. La première partie est réservée à la description des sources des éléments traces métalliques et leur devenir dans le milieu aquatique. La seconde partie décrit les mécanismes de la diagenèse précoce. La troisième partie est consacrée à la réactivité de la matière organique (MO) sédimentaire. Enfin, la dernière partie de ce chapitre décrit les deux sites méditerranéens étudiés dans ce travail : la baie de St-Georges au Liban et la rade de Toulon en France.

I.1. Éléments traces métalliques et métalloïdes

I.1.1. Origine des éléments traces métalliques et métalloïdes

Les éléments trace métalliques sont caractérisés par une faible teneur dans la croûte terrestre. Il est préféré la dénomination éléments traces métalliques et métalloïdes, où éléments traces, à celle de métaux lourds qui dérive d'une définition liée à la densité volumique des éléments. Ce sont des éléments persistants et non-dégradables dans l'environnement. Certains sont des oligo-éléments qui sont indispensables à la croissance cellulaire mais considérés toxiques à partir d'une concentration seuil (Rigaud, 2011) alors que d'autres n'ont aucun effet bénéfique et sont considérés toxiques même pour de faibles concentrations (Lesven, 2008). Par exemple, Cd, Pb ou Hg génèrent un risque de toxicité dans un milieu même à faibles concentrations (Lesven, 2008; Tessier, 2012). Pour Cu ou Zn, c'est à de fortes concentrations dans le milieu qu'ils présentent un danger réel du fait de leur toxicité, de leur persistance, et de leur capacité à pénétrer et parfois s'accumuler dans la chaîne alimentaire (Lu et al., 2014; Mühlbachová, 2011; Rigaud, 2011). Ces éléments sont présents à l'état naturel dans les minerais et les roches de la croûte terrestre, certains à l'état de trace (< 100 ppm), et sous plusieurs formes : des carbonates, des oxydes, des sulfates et des silicates. Parfois, ponctuellement, on peut les retrouver à des concentrations très

fortes. Par exemple, il a été mesuré des concentrations d'As ($480 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans les nappes phréatiques de Chakdaha - Inde (Charlet et al., 2007) qui sont près de 50 fois supérieures à la limite de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour l'eau potable. Les ETMM peuvent être libérés dans l'eau et l'air par différents processus naturels : les érosions et les altérations des roches, les émissions volcaniques, les feux de forêts et les sources biogéniques (Callender, 2003; Charriau, 2009; Sigg et al., 1992) et/ou par les activités anthropiques.

Dans le Tableau I-1, sont présentées les sources anthropiques principales de certains métaux et métalloïdes. Parmi ces sources, on cite les industries minières et métallurgiques (extraction et/ou traitement du métal) (Qian et al., 2015), les activités agricoles (engrais et pesticides) (Miller and Orbock Miller, 2007), la production d'énergie (usines électriques et de fabrication de batteries) (Boucheseiche et al., 2002), certaines activités industrielles (ex : les tanneries, le traitement du papier, la fabrication de ciment, ...) (Mason, 2013; Miller and Miller, 2007), les rejets des eaux usées non traitées (Diop et al., 2012; Mason, 2013; Qian et al., 2015). Les ETMM peuvent être présents dans l'environnement sous plusieurs formes : particulaire, gazeuse, aqueuse ou solide et avoir des sources diffuses et ponctuelles (Bradl, 2005). Ces éléments présents dans les eaux douces (eaux des rivières et des lacs) proviennent principalement de l'érosion et du lessivage des matériaux terrestres de surface, des dépôts atmosphériques et des apports directs d'une source ponctuelle anthropique (par exemple décharge des effluents industriels ou eaux usées non-traités). Dans les eaux marines et plus particulièrement le milieu côtier, objet de ce travail, les différentes sources anthropiques peuvent être des sources ponctuelles (ex : les activités portuaires, le trafic maritime, l'aquaculture) (Oursel, 2013) et diffuses (les apports par les rivières, les ruissellements ou les dépôts atmosphériques) (Mason, 2013).

Tableau I-1 : Sources anthropiques de certains éléments traces métalliques (Boucheseiche et al., 2002; Bradl, 2005; Charriau, 2009; Geffard, 2001; Miller and Orbock Miller, 2007)

Élément trace métallique ou métalloïde	Origines anthropiques
Arsenic (As)	Métallurgie, tannerie, coloration des verres et céramiques, pesticides, protection du bois, combustibles fossiles
Cadmium (Cd)	Métallurgie, colorants, engrais phosphaté, céramique, incinération des déchets, usure des pneumatiques, raffinage du pétrole
Cuivre (Cu)	Métallurgie, pigments, fongicides, industrie textile, peintures antifouling pour bateaux, électricité, photographie, traitement de surface
Cobalt (Co)	Métallurgie, peintures, catalyseurs, batteries, céramiques
Chrome (Cr)	Industrie textile, céramiques, verrerie, tannerie, photographie, cimenterie, traitement de surface, fabrication de l'acier
Fer (Fe)	Construction, fabrication de l'acier
Mercure (Hg)	Batteries, piles, tubes fluorescents, industrie chimique du chlore, combustibles fossiles, incinération des déchets
Manganèse (Mn)	Batteries, pigments
Molybdène (Mo)	Colorants, Catalyseurs, inhibiteurs de corrosion, fabrication d'acier et d'alliages
Nickel (Ni)	Fabrication d'acier et d'alliages, dépôts chimiques et électrolytiques
Plomb (Pb)	Métallurgie, canalisations, pigments, batteries plomb-acide, imprimerie, raffinage
Antimoine (Sb)	Applications électriques, médicaments (contre les maladies parasitaires), combustion des combustibles fossiles
Sélénium (Se)	Production du caoutchouc, lubrifiants, acier inoxydable
Etain (Sn)	Amalgame dentaire, pesticides, catalyseurs, stabilisants
Titane (Ti)	Alliages de Ti en aéronautique, nanoparticules de TiO ₂ utilisé comme additif (colorant blanc, peinture, etc...)
Thallium (Tl)	Système optiques infrarouges, semi-conducteurs
Vanadium (V)	Production d'acier, catalyseurs
Zinc (Zn)	Galvanisation, imprimerie, insecticides, teintures et pigments. Usure des pneus, bâtiments et toitures, engrais phosphatés

I.1.2. Devenir des éléments traces métalliques et métalloïdes dans le milieu aquatique

Dans les systèmes aquatiques, les ETMM se répartissent dans tous les compartiments (sédiment, eau, faune et flore). Les différentes voies d'acheminement des ETMM des continents vers l'océan dépendent de leur spéciation chimique et de la matrice dans laquelle ils se trouvent (Figure I-1). Les milieux aquatiques, et particulièrement la mer Méditerranée (Martin et al., 1989; Nicolau et al., 2012), reçoivent une grande quantité d'ETMM provenant de différentes sources. Les ETMM sont transportés et rejetés dans l'océan par les rivières, le lessivage des bassins versants, l'érosion, les effluents (urbains, agricoles et industriels), les eaux souterraines (Chester, 1990; Kalnejais, 2005; Symader et al., 2007) et l'atmosphère (Dumas et al., 2015; Seritti et al., 1990).

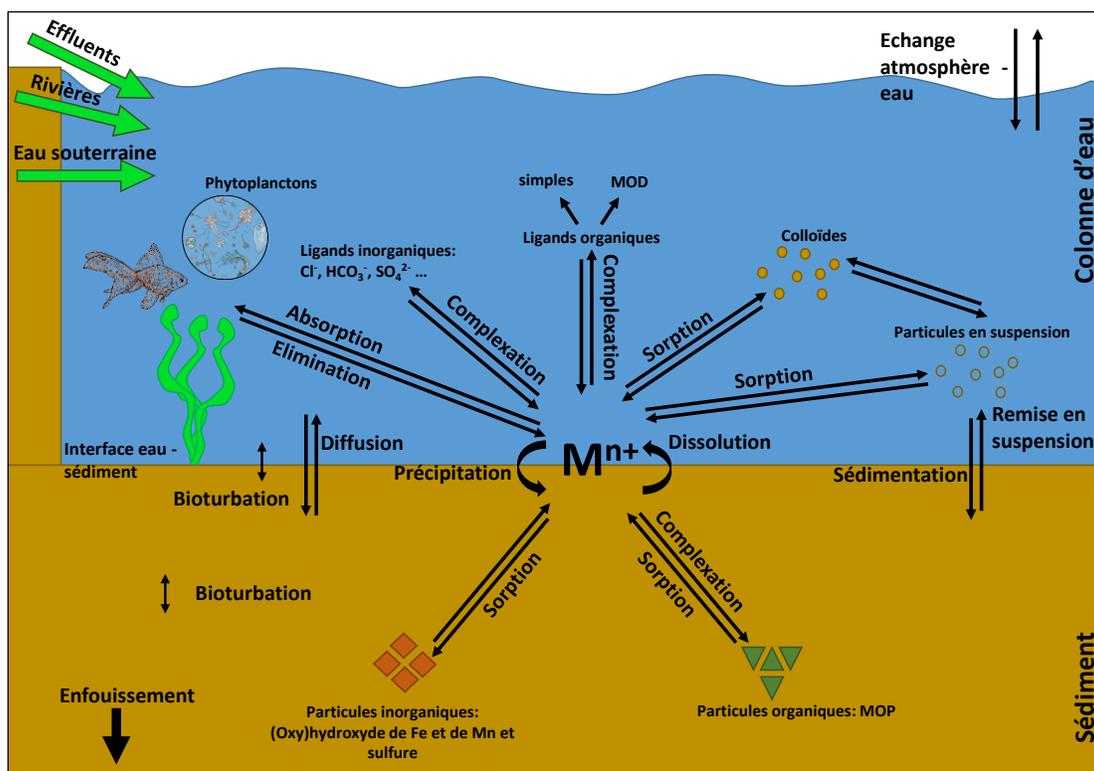


Figure I-1: Représentation schématique des voies d'échange entre les compartiments atmosphère/eau/sédiments et des processus biogéochimiques contrôlant la mobilité des ETMM (d'après Achard, 2013; Burdige, 2002; Mason, 2013; Rigaud, 2011).

D'après Jain and Sharma (2001), plus de 97% des ETMM transportés en masse dans les zones côtières seraient associés aux sédiments des rivières. Une fois arrivés dans le milieu côtier, les ETMM se répartissent dans différents compartiments, sous différentes formes : colloïdales,

particulaires et dissoutes (Kennish, 2002; Mason, 2013; Pan and Wang, 2012; Rigaud et al., 2013; Shaw et al., 1990) et les transferts d'un compartiment à l'autre définissent en partie leur cycle biogéochimique.

En milieu côtier, les ETMM peuvent être absorbés sur de fines particules et ensuite se déplacer vers les sédiments (Buccolieri et al., 2006). La présence des ETMM transforme les sédiments en ultime puits mais aussi en une source secondaire de contaminants pour l'écosystème, au travers de la diffusion et de perturbations physiques naturelles ou anthropiques (Pan and Wang, 2012; Rigaud et al., 2013; Shaw et al., 1990; Singh et al., 2005). La répartition des ETMM, leur mobilité ainsi que leurs formes chimiques sont contrôlées par des processus physiques (diffusion, remise en suspension, advection...), chimiques (dissolution/précipitation, complexation, sorption...) et biologiques (bioirrigation, bioturbation, respiration...) (Elbaz-Poulichet, 2005; Rigaud et al., 2013; Scholz and Neumann, 2007; Tankere-Muller et al., 2007).

1.1.2.1. ETMM dans la phase aqueuse

Dans la colonne d'eau (les eaux de surface et les eaux profondes) et les eaux interstitielles, les ETMM se trouvent sous différentes formes chimiques que l'on décrit comme la spéciation chimique. Ils peuvent être sous forme d'ions libres (M^{n+}), et pour certains, sous forme d'oxyanion (MO_x^m). Ils peuvent également être adsorbés sur des particules en suspension ou sur des colloïdes, complexés par des ligands organiques simples ou macromoléculaires (acides fulviques et acides humiques) et inorganiques (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , ...) (Benedetti et al., 2003; Dupré et al., 1999; Elbaz-Poulichet et al., 1999). Ces éléments peuvent passer de la phase liquide à la phase solide ou à la matrice biologique par des processus de sorption, de complexation ou d'assimilation biologique, tandis qu'inversement, ils passent en phase aqueuse suite aux processus de désorption et de dissolution. Le Tableau I-2 présente la teneur moyenne mondiale des éléments dans les fleuves et les océans. Ainsi, dans les zones côtières/estuariennes, la teneur en ETMM est variable de quelques $ng.L^{-1}$ à quelques $\mu g.L^{-1}$ pour les fleuves et les océans et jusqu'à quelques $mg.L^{-1}$ dans la croûte terrestre (Bruland and Lohan, 2003; Gaillardet et al., 2003). La répartition des ETMM dans les différentes phases, leurs concentrations et leurs spéciations

chimiques dépendent de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel redox, la présence de ligands organiques, la force ionique (Elbaz-Poulichet, 2005). Parmi ses formes, la fraction dissoute est souvent la forme la plus biodisponible, pour les organismes aquatiques (Casas, 2005). Souvent, la forme d'ion libre est aussi la forme la plus toxique (Zhang et al., 2001). Les ETMM sous forme dissous étant biodisponibles peuvent ainsi être absorbés par les organismes aquatiques et par la suite être intégrés dans la chaîne alimentaire (phytoplanctons, poissons, algues...) (Bocher et al., 2003; Majer et al., 2014).

1.1.2.2. ETMM dans les sédiments

Le sédiment marin est un compartiment complexe et hétérogène. Il s'agit d'un dépôt de matériaux détritiques minéraux et organiques ayant deux origines : allochtone (issus de l'érosion des roches et des sols du bassin versant, apport horizontal) et autochtone (issus de la précipitation des composés minéraux tel que les carbonates ou organiques comme les algues planctoniques mortes, apport vertical) (Bonnet, 2000). Les ETMM en provenance des fleuves, associés ou s'associant aux particules, s'accumulent dans les sédiments marins (Gabelle, 2006; Gavriil and Angelidis, 2006; Kalnejais, 2005) et peuvent mener à de fortes concentrations dans les écosystèmes côtiers contaminés. Le Tableau I-2 présente la teneur moyenne mondiale des éléments dans la croûte continentale supérieure (CCS/UCC), les fleuves et les océans.

Dans le milieu marin et en fonction des conditions physico-chimiques, le sédiment ne se comporte pas uniquement comme un puits (Ruilian et al., 2008), mais aussi, comme une source secondaire de contamination par diffusion, mise en suspension, par dissolution ou par complexation (Schintu et al., 2016). Dans les sédiments coexistent deux phases distinctes : la phase solide (c'est le sédiment en tant que tel) et la phase liquide (c'est l'eau interstitielle). Ces deux phases sont l'objet d'échanges permanents de matière qui tendent vers un régime stationnaire. Dans les sédiments, les ETMM se trouvent liés aux fractions sédimentaires sous plusieurs formes : les formes liées aux carbonates, aux oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, aux silicates, les formes complexées avec la matière organique (par exemple acides humiques) ou sous forme d'ions libres.

Tableau I-2 : Teneur moyenne des ETMM dans la croûte continentale supérieure (CCS)⁺ en ppm sauf l'Al et le Fe en %, dans des fleuves et dans l'océan en $\mu\text{g. L}^{-1}$ (Bruland and Lohan, 2003; Gaillardet et al., 2003; Morley et al., 1997; Wedepohl, 1995).

Élément	Concentration dans la CCS (ppm) ⁺	Concentration moyenne dans les fleuves ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentration moyenne dans l'océan ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Al*	7,74 %	32	$8,1 \times 10^{-3} - 1,1$
Ag	0,055	-	-
As	2	0,62	1,3 – 1,9
Ba*	668	-	-
Be	3,1	0,0089	-
Bi	0,123	-	-
Cd	0,102	0,08	$0,1 \times 10^{-3} - 0,1$
Co	11,6	0,15	$0,1 \times 10^{-3} - 0,01$
Cr	35	0,7	0,15 – 0,26
Cs	5,8	0,011	-
Cu	14,3	1,5	0,02 – 0,32
Fe*	3,08 %	66	$1,7 \times 10^{-3} - 0,17$
Li	22	1,84	-
Mn*	527	34	$3,3 \times 10^{-3} - 0,55$
Mo	1,4	0,42	9,5 – 10,5
Ni	18,6	0,8	0,12 – 0,7
Pb	17	0,08	$0,8 \times 10^{-3} - 0,03$
Rb*	110	1,63	-
Sb	0,31	0,07	0,19
Sn	2,5	-	-
Sr*	316	60	-
Ti*	3117	0,49	-
Tl	0,75	-	-
U	2,5	0,37	3,3
V	53	0,71	1,5 – 1,99
Zn	52	0,6	$3 \times 10^{-3} - 0,6$

⁺ Dans ce travail, on utilisera l'acronyme UCC par la suite pour désigner la croûte continentale supérieure.

*Éléments métalliques non-trace.

Dans les sédiments anoxiques ou l'ayant été, les ETMM sont également en partie liés aux sulfures qui sont une fraction particulièrement importante dans ce domaine (Eggleton and Thomas, 2004;

Leleyter et al., 2012; Li et al., 2001; Peng et al., 2009). Ces différentes fractions sédimentaires sont couramment appelées phases porteuses.

Le Tableau I-3 présente les principales phases porteuses de ETMM dans les fractions sédimentaires. La répartition des ETMM entre les différentes fractions sédimentaires est un facteur influençant le comportement global des ETMM dans l'écosystème. En effet, la transformation des phases porteuses peut entraîner la libération ou le piégeage des ETMM associés. Ainsi, l'identification de ces phases porteuses dans les sédiments permet de mieux comprendre les processus biogéochimiques dans un milieu aquatique donné (Clark et al., 2000).

Tableau I-3 : Les principales phases porteuses de quelques éléments traces métalliques et métalloïdes dans les fractions sédimentaires (Eggleton and Thomas, 2004; Hare et al., 2010; Shaw et al., 1990; Wedepohl, 1995).

Elément métallique	Phases porteuses
As	MO, oxydes de Mn et de Fe et sulfure
Cd	Oxydes de Fe et de Mn et MO
Cr	Oxydes de Fe et de Mn
Cu	MO, oxydes de Mn et de Fe et Sulfure
Mo	Sulfure (en milieu anoxique), associé au Mn et Fe (en milieu oxique)
Pb	MO, oxydes de Mn et de Fe et sulfure
Ni	MO, oxydes de Mn et de Fe et sulfure
U	Oxydes de Fe, phosphate, carbonates
Zn	Sulfure et oxyde Mn
Hg	MO et sulfure

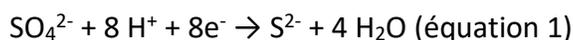
La détermination de la distribution des ETMM dans les différentes fractions sédimentaires a été étudiée par le biais des extractions sélectives impliquant un ou plusieurs extractants sélectifs (Kheboian and Bauer, 1987). Ces extractions permettent d'extraire sélectivement les ETMM des phases porteuses et de faire des hypothèses sur leur biodisponibilité, à partir de leurs caractères échangeables (Ure et al., 1993). Dans ce travail de thèse, des extractions sélectives ont été effectuées sur les sédiments avec trois extractants: l'acide chlorhydrique (HCl), l'ascorbate à pH=8,2 et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

1.1.2.3. Facteurs influençant la répartition et la spéciation des ETMM

La spéciation qui contrôle la mobilité des ETMM dans les sédiments marins ou côtiers, est étroitement liée (1) aux conditions physico-chimiques de l'eau interstitielle (pH, Eh, salinité, température), (2) à la composition chimique de la phase dissoute (nature et concentration en ligands), (3) à la nature de la phase solide (granulométrie, minéralogie, teneurs en matière organique, surfaces inorganiques ou organiques), (4) aux processus physiques (sédimentation, remise en suspension, diffusion,...) et biologique (bioturbation, respiration,...) (Geffard, 2001; Rigaud, 2011). Ces conditions associées aux propriétés chimiques des ETMM (degré d'oxydation, affinité pour d'autres éléments, solubilité) déterminent l'équilibre et la distribution solide/liquide de chaque élément (Rigaud, 2011). Dans la section suivante, les plus importants paramètres influençant la spéciation et la répartition des ETMM sont décrits en détail :

Le potentiel hydrogène, le pH - Le potentiel hydrogène ou pH, est une mesure de l'activité et de la concentration des protons libres (H^+). Le pH dans le sédiment, plus précisément dans les eaux interstitielles, est un paramètre chimique très important affectant la complexation, la dissolution, la précipitation et la sorption des métaux. Le pH dépend grandement de la capacité tampon du milieu (en particulier l'équilibre CO_3^{2-}/HCO_3^- ...) et de l'activité biologique. Un changement de pH entraîne un changement dans la spéciation chimique des ETMM. L'augmentation du pH conduit généralement à la sorption des cations et à la désorption des anions. Inversement, la diminution du pH favorise les processus de désorption entraînant le passage des métaux des sédiments vers la phase dissoute (Bonnet, 2000; Miller and Miller, 2007). En effet, le proton H^+ est un cation qui rentre directement en compétition avec les ETMM, ainsi lorsque le pH diminue, le proton s'associe au site de complexation ce qui libère l'ETMM cationique. Par exemple, d'après Serpaud et al. (1994), lorsque le pH augmente de 5 à 8, l'adsorption de Cu, Cd et Zn augmente dans les sédiments de dragage. De même, la solubilisation de Zn et Cd augmente de 10 fois lors d'une acidification de pH = 7 à pH = 4 d'après Lors et al. (2004). Plusieurs facteurs anthropiques provoquent la modification du pH au sein des sédiments comme les fertilisants (Charriau, 2009), les effluents industriels, les pluies acides (Charriau, 2009; Miller and Orbock Miller, 2007). Il faut noter que les réactions de dégradation de la matière organique et certaines réactions

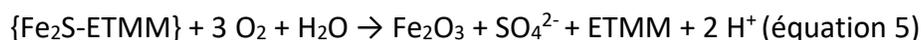
secondaires entraînent également une modification du pH. Ainsi, la réduction des sulfates (SO_4^{2-}) en sulfure (S^{2-}), par exemple, augmente le pH (équation 1) tandis que la dénitrification (réduction des nitrates NO_3^- en azote N_2) diminue le pH (équation 2) (Geffard, 2001; Meyer and Davison, 1994).



Le potentiel d'oxydoréduction Eh - Le potentiel redox (Eh) mesure le déficit d'électrons en volt par rapport à la réaction de référence H^+/H_2 (Cottes, 2019). Il représente l'aptitude à l'oxydation ou à la réduction d'une solution et il permet de prévoir en théorie le degré d'oxydation des espèces (Bonnet, 2000) si on néglige les aspects cinétiques, parfois prépondérants. L'Eh dépend des couples redox en solution par rapport à l'électrode de Pt. Dans la colonne d'eau et les sédiments, l'Eh dépend principalement du couple redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans la zone oxiqne. La teneur en oxygène, elle-même dépend de la capacité de drainage du matériau, de la température, du milieu et du degré d'aération (Achard, 2013; Bonnet, 2000). Le comportement et la mobilité des ETMM dépendent en grande partie des changements du potentiel redox, d'autant plus que nombre de phases porteuses sont des oxydes. Les éléments liés à la fraction oxydable (composés de MO) et réductibles (composés des oxydes de Fe et de Mn) sont les plus sensibles aux variations du potentiel redox (Leleyter and Baraud, 2005). En effet, sous conditions réductrices, les oxydes de Fe et de Mn sont réduits libérant ainsi les métaux associés (équation 3 et 4) (Haes, 1981).



De même, l'oxydation des sulfures entraîne la libération des métaux qui y sont associés comme As, Zn, Cd et Pb dans la phase dissoute (équation 5).



Notons que, la dégradation de la matière organique par le biais de la respiration bactérienne entraîne une diminution du potentiel redox dans les sédiments (Bonnet, 2000; Charriau, 2009).

La salinité - est un facteur jouant un rôle important dans la répartition de certains contaminants entre la phase solide et la phase dissoute (Bonnet, 2000). Les variations de salinité dans les sédiments sont dues soit à l'influence marine, soit aux apports anthropiques, soit aux apports d'eau douce. La mer Méditerranée présente un bilan négatif de salinité due aux faibles précipitations et fortes évaporations ce qui se traduit par une salinité élevée toute l'année (Nakhle, 2004). Dans les régions côtières, un gradient de salinité est observé dû aux effets de dilution par les apports des fleuves, affectant ainsi le comportement de certains ETMM (Oursel, 2013). Les éléments liés à la fraction échangeable sont susceptibles d'être solubilisés lors d'une augmentation de la salinité par la formation de chlorocomplexes et le changement de la force ionique favorable aux espèces chargées (Leleyter and Baraud, 2005). Ainsi, certains ETMM, comme par exemple le Cd, sont désorbés des particules après formation de chlorocomplexes stables et solubles (Dai and Martin, 1995; Oursel et al., 2013; Savenko and Savenko, 2009; Wang and Liu, 2003).

La granulométrie - les sédiments grossiers constitués principalement de sable (quartz et silice amorphes) sont généralement peu associés aux contaminants (Ujević et al., 2000). En effet, les ETMM sont plus fortement adsorbés sur les sédiments fins constitués d'argile. Les argiles sont riches en sites d'adsorption constitués des fonctions hydroxydes ou de matière organique adsorbée (Carpentier et al., 2002), ce qui rend les processus d'adsorption plus importants comparés à ceux des fractions grossières (Ujević et al., 2000), en plus de l'effet lié à la surface spécifique. Lorsque les ETMM s'associent aux sédiments, aux argiles et à la matière organique cela réduit la diffusion des ETMM dans la colonne d'eau et ainsi leur toxicité pour les organismes y résidants (Eggleton and Thomas, 2004).

I.2. Échanges entre phase dissoute et phase solide à l'interface eau - sédiment

Trois processus biogéochimiques majeurs peuvent influencer et contrôler la mobilité des ETMM entre la phase solide et la phase liquide : la remise en suspension, la diffusion et la diagenèse précoce.

La remise en suspension des sédiments - ce mécanisme consiste à remobiliser le sédiment, et par conséquent les éléments qu'il contient, dans la colonne d'eau. Ce mécanisme peut être d'origine naturelle comme par exemple la bioturbation, les tempêtes ou la houle ou d'origine anthropique tels que le dragage de sédiments, le trafic maritime... La remise en suspension peut libérer les contaminants initialement présents dans les sédiments dans la colonne d'eau suite aux processus de sorption-désorption (Ho et al., 2012). La remise en suspension induit aussi la ré-oxydation des sédiments suboxiques/anoxiques entraînant une diminution du pH et une augmentation/modification de l'activité microbienne (Eggleton and Thomas, 2004). Ainsi, les équilibres chimiques qui s'étaient mis en place dans le sédiment sont modifiés et la spéciation des éléments change. Par exemple, suite à la ré-oxydation des sédiments anoxiques, les composés sulfurés sont oxydés et les ETMM liés aux sulfures (et notamment les sulfures de fer) sont rapidement mobilisés. Il est à noter que ceux liés par exemple à la pyrite (FeS) sont plus stables car leurs cinétiques d'oxydation sont lentes (Caetano and Vale, 2003). Cette différence montre également que la cinétique de réaction est aussi un paramètre influençant la mobilité des ETMM. Une autre conséquence possible de la remise en suspension est la perturbation de la distribution granulométrique. En effet, la remise en suspension entraîne une altération des interactions particules/eau des particules fines qui restent potentiellement dans la colonne d'eau et qui peuvent ainsi être de nouveau exportées au large (Oursel et al., 2014).

La diffusion - les éléments en phase dissoute peuvent diffuser dans l'eau interstitielle et se déplacer verticalement le long de la colonne sédimentaire en fonction du gradient de concentration (Angelidis, 2005). Ce processus de diffusion tend à homogénéiser la concentration en suivant la première loi de Fick. Le flux diffusif dans le sédiment est calculé à partir de l'équation suivante (Berner, 1980; Boudreau, 1997; Devallois, 2009):

$$J_{dif} = -D_{sed} \cdot \frac{\partial[A]}{\partial z} \quad (\text{équation 6})$$

Où D_{sed} est le coefficient de diffusion interstitielle exprimé en $m^2 \cdot s^{-1}$ qui est calculé à partir du rapport entre le coefficient de diffusion moléculaire D_0 et la tortuosité $\theta(z)$. $\partial [A] / \partial z$ est le gradient de concentration à la profondeur z . Le coefficient de diffusion dépend en partie de la composition des sédiments (Maerki et al., 2004) et de la bioturbation (Dang, 2014). Ainsi, Rigaud

et al. (2013) montrent que le flux diffusif des éléments As, Co, Ni, Cr et Hg des eaux interstitielles des sédiments vers la colonne d'eau est significatif lorsque les (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn sont réduits.

La diagenèse précoce - est l'ensemble de processus chimiques (Sorption, dissolution/précipitation), biologiques et physiques (sédimentation) se déroulant dans les sédiments et contrôlés par l'activité bactérienne (Billon, 2001). Elle implique toutes les transformations et les réactions biogéochimiques ayant lieu au sein des premiers centimètres des sédiments jusqu'aux mètres suivants (Berner, 1980). Ces processus contrôlent en partie la mobilité des ETMM entre le sédiment et la colonne d'eau et permettent de comprendre leur distribution dans les sédiments (Elbaz-Poulichet, 2005; Tankere-Muller et al., 2007). Ils peuvent conduire soit à un piégeage soit à une remise en solution des ETMM. La minéralisation de la matière organique (MO) est le moteur de cette diagenèse précoce (Chester, 1990). Et la partie suivante s'attache à décrire les principaux mécanismes de ces transformations.

I.3. Diagenèse précoce

I.3.1. Considération générale sur les réactions diagénétiques

La diagenèse est définie comme l'ensemble des processus biogéochimiques conduisant à la formation des roches sédimentaires (Billon, 2001; Martin, 1996). Les processus de diagenèse se manifestent par deux étapes : la compaction et la cimentation. La compaction est un phénomène physique qui consiste à éliminer l'eau interstitielle sous l'effet de la pression des sédiments sus-jacents d'où les particules restantes entrent en contact. Le second phénomène est chimique. Il est responsable de la transformation des sédiments en roche. Les sédiments jouent le rôle d'un réacteur biogéochimique dans lequel interviennent les processus diagénétiques. Ces derniers contribuent de façon importante aux cycles biogéochimiques du carbone et d'autres éléments tels que l'azote, le soufre et les métaux (Charriau, 2009; Lesven et al., 2008; Rigaud, 2011). La diagenèse précoce regroupe l'ensemble des processus physiques (diffusion, advection...) et biogéochimiques (sorption, précipitation, oxydation de la matière organique), se déroulant

immédiatement après le dépôt des particules sédimentaires (Billon, 2001; Rigaud et al., 2013). Ces processus diagénétiques sont issus de la respiration bactérienne qui engendre à terme une minéralisation de la matière organique sédimentaire (Berner, 1980).

Les réactions diagénétiques contrôlant la distribution des ETMM entre la phase dissoute et la phase solide des sédiments sont divisées en trois groupes : les réactions redox primaires, les réactions redox secondaires et les réactions de précipitation (non - redox).

Les réactions redox primaires - correspondent aux réactions de minéralisation de la MO par les bactéries à l'aide d'une série des oxydants jouant le rôle d'accepteurs d'électrons (O_2 , NO_3^- , (oxy)hydroxydes de Mn, (oxy)hydroxydes de Fe et SO_4^{2-}) utilisés au fur et à mesure de l'enfouissement en fonction leur capacité à libérer de l'énergie (Berner, 1980). La dégradation de la MO est considérée comme le moteur principal de la diagenèse précoce où le carbone organique joue le rôle d'un donneur d'électrons (réducteur). Le dioxyde de carbone est le produit final de l'oxydation de la MO. La séquence des réactions diagénétiques primaires est présentée Figure I-2 (Audry, 2003; Chester, 1990; Froelich et al., 1979; Rullkötter, 2006) et classée de la plus énergétique à la moins énergétique. La première réaction « la respiration aérobie » consiste à dégrader la MO en utilisant l'oxygène dissous provenant de la diffusion depuis la colonne d'eau et présent dans les eaux interstitielles des premiers centimètres sous l'interface eau - sédiment. Une fois que l'oxygène est consommé, la minéralisation de la MO est décrite par une séquence diagénétique verticale : la dénitrification, la réduction des oxydes de manganèse, des oxydes de fer et des sulfates. Après la réduction des sulfates, la dernière étape est la méthanogénèse. Durant cette étape, la matière organique elle-même jouera à la fois le rôle d'accepteur et de donneur d'électrons où le méthane dissous biogénique peut se former (Burdige and Komada, 2011; Chester, 1990; Froelich et al., 1979).

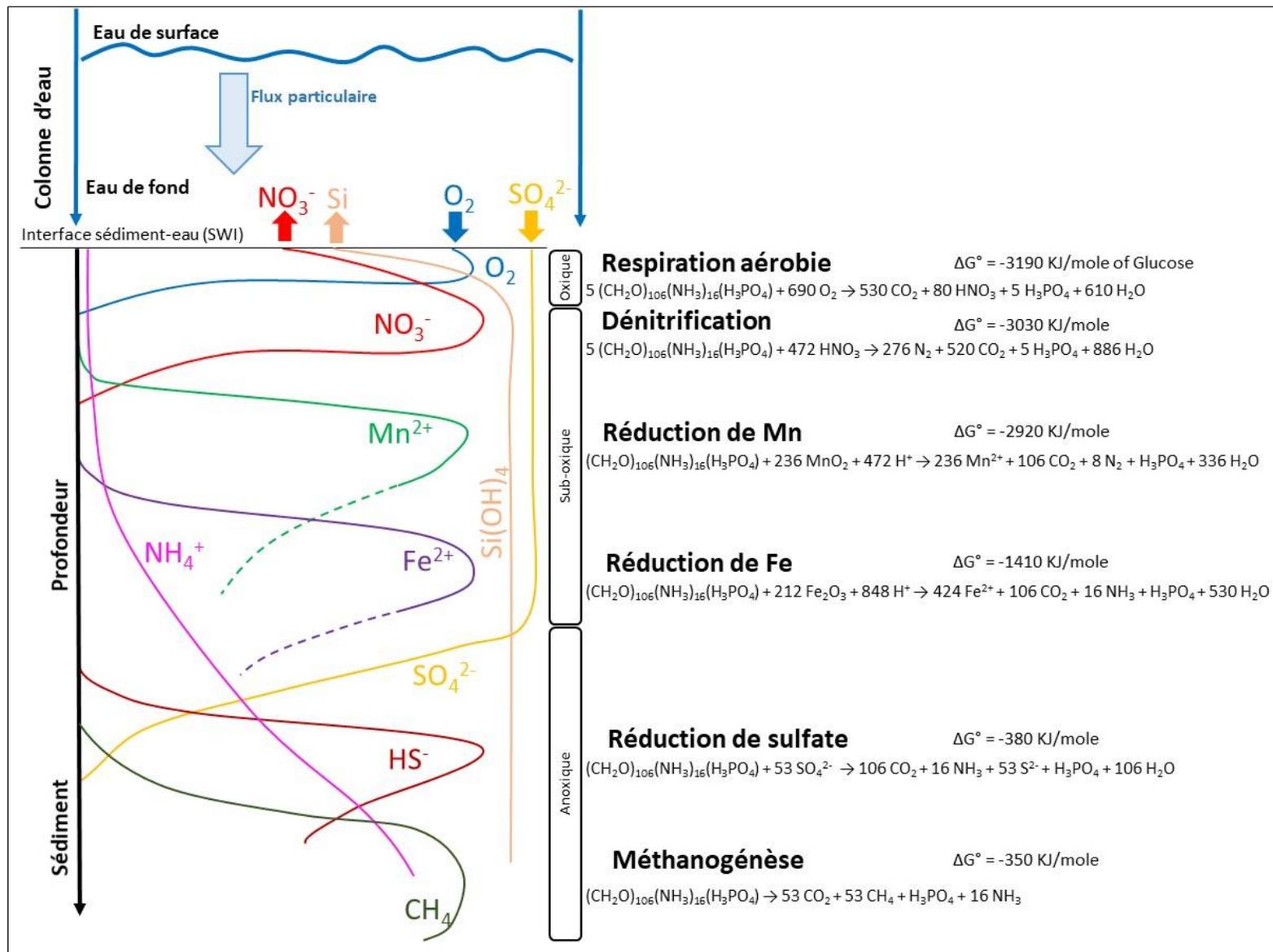


Figure I-2: Séquence verticale théorique des réactions diagénétiques redox primaires dans les sédiments et leurs équations (Chester, 1990; Froelich et al., 1979).

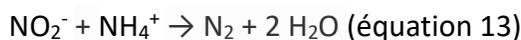
Quel que soit l'environnement, la dégradation de la matière organique suit toujours la même séquence diagénétique. Il est possible d'observer la disparition de toute la série des accepteurs d'électrons selon l'ordre des potentiels redox ou des énergies libres standards des réactions diagénétiques lorsque la quantité de la MO est suffisante (Martin, 1996). Toutefois, cet ordre peut être perturbé en raison de la présence d'un ensemble de microenvironnements auxquels correspondent des conditions redox contrôlées par différentes populations bactériennes qui peuvent agir comme des catalyseurs d'oxydoréduction (Canavan et al. 2006; Canfield et al. 1993a; Froelich et al. 1979). De plus, l'apport plus ou moins important de matière organique et le taux d'accumulation des sédiments influencent l'ordre et l'intensité de la séquence diagénétique en modifiant la quantité de matière organique à consommer accélérant ainsi l'utilisation des espèces oxydantes.

Les réactions redox secondaires - correspondent à l'ensemble des réactions qui peuvent avoir lieu entre les produits des réactions primaires, par exemple l'oxydation de H₂S par Fe(OH)₃ ou l'oxydation de Fe²⁺ par MnO₂ (Rigaud et al., 2013). Les principales réactions secondaires sont (Canavan et al., 2006; Hulth et al., 1999; Hyacinthe et al., 2001):

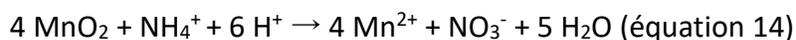
- **Production de nitrate par nitrification** : $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (équation 7)
- **Oxydation de Fe²⁺ par l'oxygène** : $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{H}^+$ (équation 8)
- **Oxydation de Mn²⁺ par l'oxygène** : $2 \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$ (équation 9)
- **Oxydation de Fe²⁺ par MnO₂** : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}^+$ (équation 10)
- **Oxydation de Fe²⁺ par le nitrate** : $5 \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{Fe}(\text{OH})_3 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 9 \text{H}^+$ (équation 11)
- **Oxydation de Mn²⁺ par le nitrate** : $5 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 8 \text{H}^+$ (équation 12)

Une réaction d'oxydation anaérobie de l'ammonium (anammox) a également été décrite plus récemment et peut avoir lieu dans les sédiments anoxiques (Nicholls and Trimmer, 2009; Rich et

al., 2008; Rysgaard et al., 2004). Cette réaction consiste à l'oxydation de l'ammonium (NH_4^+) avec les nitrites (NO_2^-) en N_2 .



De même, l'oxydation de l'ammonium (NH_4^+) en N_2 par la réduction de MnO_2 peut avoir lieu aussi dans les sédiments (Hulth et al., 1999).



Les réactions de précipitation - des espèces minérales carbonatées (CaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3) ou sulfurées (FeS) sont favorisées lors d'une augmentation des concentrations en espèces dissoutes (H_2S et HCO_3^-) résultant des réactions redox primaires ou secondaires. Ces réactions consomment les espèces dissoutes (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) dans les eaux interstitielles et accumulent les espèces minérales dans la phase solide. Voici ci-dessous les principales réactions de précipitations que l'on retrouve dans les sédiments (Boudreau, 1997; Rigaud et al., 2013):

- **Précipitation de CaCO_3** : $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ (équation 15)
- **Précipitation de MnCO_3** : $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (équation 16)
- **Précipitation de FeCO_3** : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (équation 17)
- **Précipitation de FeS** : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (équation 18)
- **Précipitation de pyrite** : $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$ (équation 19)

I.3.2. Conséquences des mécanismes de la diagenèse précoce sur la mobilité des ETMM

L'interface sédiment-eau interstitielle sépare deux phases ayant des propriétés différentes et en échange continu. Cet échange provoque l'apparition d'un gradient de concentration lié soit à la consommation soit à la production des espèces. Les facteurs conditionnant la mobilité des ETM sont détaillés par la suite.

Les interactions ETMM - matière organique - La MO peut jouer un rôle important sur la mobilité et le piégeage des ETMM (Mounier et al., 2011, 2001; Weng et al., 2002). La MO possède une grande affinité et forme des complexes avec certains ETMM. Ces complexes précipitent lors du processus de sédimentation ou de la floculation entraînant avec eux les ETMM.

- **Adsorption sur la matière organique particulaire** : $\text{ETMM}^{2+} + \text{OM} \rightarrow \text{ETMM-OM}$ (Rigaud et al., 2013) (équation 20)
- **Précipitation avec les carbonates** : $\text{ETMM}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{ETMM-CO}_3$ (Rigaud et al., 2013) (équation 21)

A l'inverse, au cours de la minéralisation de la MO, les ETMM piégés sur cette phase solide par des complexes avec la MO peuvent être libérés dans les eaux interstitielles (Rigaud, 2011).

Les interactions avec les oxydes de Fe, de Mn et le S - Dans les sédiments oxiques, les ETMM ayant une forte affinité avec les (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn sont associés à la phase solide par adsorption et/ou coprécipitation (Rigaud et al., 2013)

- **Adsorption/ coprécipitation sur Fe(OH)_3** : $\text{ETMM}^{2+} + \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{ETMM-Fe(OH)}_3$ (équation 22)
- **Adsorption/ coprécipitation sur MnO_2** : $\text{ETMM}^{2+} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{ETMM-MnO}_2$ (équation 23)

Une fois dans la zone-suboxique, la réduction des (oxy)hydroxydes de Mn ou de Fe lors de la diagenèse précoce entraîne la libération de ces ETMM dans l'eau interstitielle (puis une augmentation possible de leur mobilité par diffusion) (Rigaud et al., 2013). Dans les sédiments anoxiques, les sulfures sont la phase fixatrice majoritaire de certains éléments. Une fois que ces sulfures sont ré-oxydés lors d'une remobilisation sédimentaire par exemple, les ETMM associés passent dans l'eau interstitielle et diffusent vers la surface ou en profondeur. A l'inverse, lorsque le milieu devient plus réducteur, les ETMM peuvent former des sulfures métalliques peu solubles, ou s'adsorber sur FeS puis intégrer le réseau cristallin de la pyrite qui est le produit de réaction le plus fréquent dans les sédiments anoxiques (Morse and Luther, 1999).

- **Précipitation des sulfures** : $ETMM^{2+} + H_2S \rightarrow ETMMS + 2 H^+$ (Rigaud et al., 2013) (équation 24)
- **Adsorption/coprécipitation sur FeS/FeS₂** : $ETMM^{2+} + FeS \rightarrow ETMM-FeS$ ou $ETMM^{2+} + FeS_2 \rightarrow ETMM(0)$ (Rigaud et al., 2013) (équation 25)

Morse and Luther (1999) ont d'ailleurs mis en évidence l'ordre du degré de pyritisation des éléments traces (DTMP) suivant : $Hg > As = Mo > Cu = Fe > Co > Ni \geq Mn > Zn > Cr = Pb > Cd$ (par ordre décroissant). A noter que, le Cr ne présente pas une forte affinité pour les sulfures et il peut rester mobile alors que l'As et le Mo sont le plus susceptibles, avec le Hg de co-précipiter avec la pyrite sédimentaire.

Les conditions pH et Redox du milieu - La mobilité des ETMM est influencée par le pH et l'Eh (Calmano et al., 1993). Dans la plupart des réactions diagénétiques, un ou plusieurs ions H^+ sont libérés en solution ce qui peut induire une diminution du pH des eaux interstitielles directement en contact avec les sédiments. Cette diminution du pH modifie les charges de surface et la spéciation des ETMM. Cela se traduit par leur désorption et l'augmentation de leur mobilité (Calmano et al., 1993). Le comportement des oxyanions (ex : CrO_4^{2-} et AsO_4^{3-}) est inverse. La diminution du potentiel redox en profondeur favorise la prédominance des formes réduites des ETMM ce qui modifie leur mobilité (Rigaud, 2011). Ainsi, Shaw et al., 1990 ont montré que le Cr(VI) est plus mobile/soluble que le Cr(III) présent en milieu réduit et que l'As(III) est plus mobile et toxique en milieu anoxique que la forme As(V) présente en milieu oxygène.

I.4. Réactivité de la matière organique

La matière organique occupe un rôle important dans les cycles diagénétiques car elle est le carburant (réducteur) à l'origine de nombreuses transformations dans les sédiments, en présence de bactéries. Dans la partie suivante, nous allons présenter le cycle de la matière organique dans le milieu aquatique. Ensuite, nous détaillerons le comportement de la matière organique dans les sédiments et l'eau interstitielle.

I.4.1. Cycle de la matière organique dans le milieu aquatique

La matière organique désigne l'ensemble des molécules à structures carbonées présentes dans un milieu. Comme c'est un mélange complexe, la plupart du temps, elle est étudiée à travers le cycle de son élément principal : le carbone. Ainsi, on associe généralement le carbone organique à la Matière Organique (MO). Les carbonates (CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3) ainsi que le dioxyde de carbone (CO_2) font partie du réservoir de carbone inorganique (CI) (Sigg et al., 2014). En solution, les molécules carbonées peuvent être en phase solide ($> 0,45 \mu\text{m}$), on parle alors de la Matière Organique Particulaire (MOP) ou Carbone Organique Particulaire (COP), ou en phase dissoute où l'on parle alors de Matière Organique Dissoute (MOD) ou colloïdale (MOC) ou de Carbone Organique Dissous (COD) ou colloïdal (COC) ($< 0,45 \mu\text{m}$) (Figure I-3). D'un point de vue schématique, la respiration et la combustion (oxydation) permettent le passage du réservoir organique vers le réservoir inorganique, tandis que la photosynthèse et l'autotrophie (réduction) permettent le passage du réservoir inorganique vers le réservoir organique (Sigg et al., 2014). La minéralisation de la MOP conduit à la formation des nutriments inorganiques, le dioxyde de carbone (CO_2) et le carbone inorganique dissous (CID). Ces composés provenant d'une série de processus hydrolytiques, fermentatifs et respiratoires produisent et consomment du carbone organique dissous (COD) dans les eaux interstitielles (Burdige, 2002).

La matière organique dissoute (MOD) est considérée comme un des réservoirs les plus importants du carbone organique : elle constitue 95 % du stock du carbone organique total dans le milieu marin, alors que, la MOP représente le reste du stock soit 5 % (Ridgwell and Arndt, 2014). Une classification de la MOD en plusieurs catégories peut être réalisée selon sa réactivité, sa taille, son poids moléculaire, etc. Une autre classification possible de la matière organique est d'utiliser sa disponibilité biologique. On définit ainsi la matière organique dissoute labile (MODL), semi-labile (MODSL) et réfractaire (MODR). A noter que la MODR est considérée par certains auteurs comme l'un des plus grands réservoirs de matière organique dans l'océan (Jiao et al., 2010).

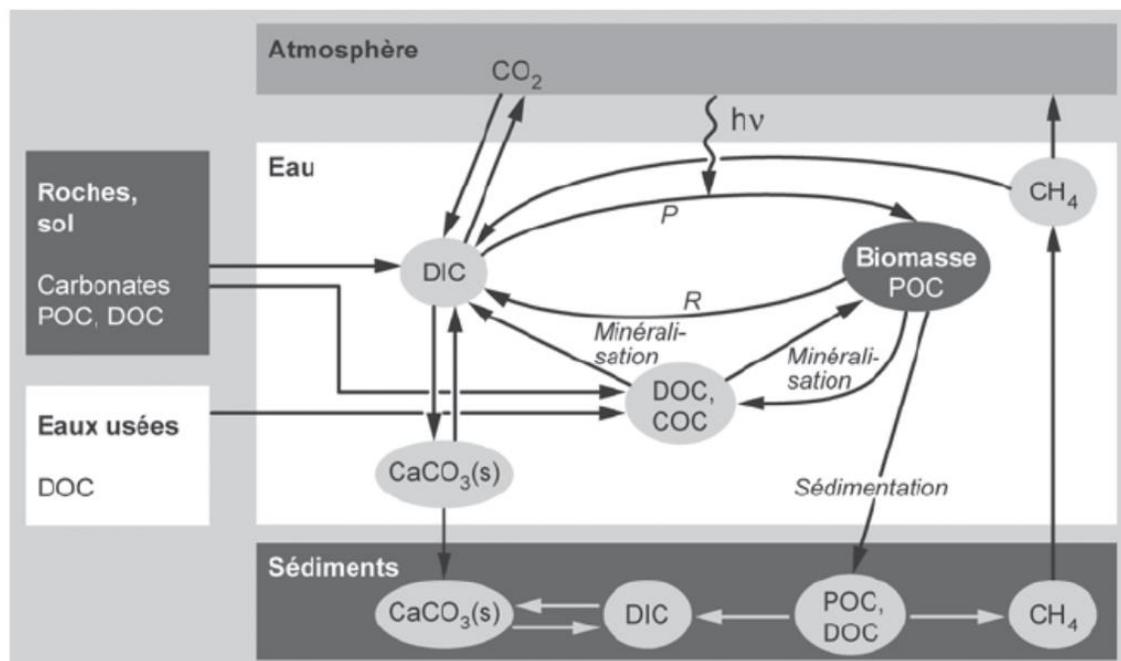


Figure I-3: Schéma illustrant le cycle de carbone (Sigg et al., 2014). Les abréviations dans la figure correspondent à DIC : carbone inorganique dissous, DOC : carbone organique dissous, POC : carbone organique particulaire, COC : carbone organique colloïdal, P : photosynthèse, R : respiration.

La MOD joue un rôle dans les processus et équilibres biogéochimiques (Aiken et al., 2011b; Bolan et al., 2011; Fu et al., 2006; Jiang et al., 2018; Pang et al., 2015; Stedmon et al., 2003), plus spécifiquement, la Figure I-4 schématise le cycle biogéochimique de la MOD dans un milieu marin côtier.

Le cycle biogéochimique de la MOD est complexe et fortement lié aux processus microbiens (Chen and Hur, 2015; Jiao et al., 2010). En milieu côtier, la matière organique particulaire et dissoute peut provenir de sources autochtones (origines marines) ou allochtones (origines terrestres) et son cycle est fortement lié aux apports terrestres et anthropiques (Chen and Hur, 2015; Ferretto et al., 2017; Liu et al., 2019). La mort cellulaire du phytoplancton, la dégradation de la MOP, le broutage par le zooplancton et la production de la MO réfractaire sont à l'origine de la matière organique autochtone (Bertilsson and Jones, 2003; Jiao et al., 2010). Les sources allochtones proviennent des apports des rivières et des fleuves provenant des sols et des végétaux, mais aussi des eaux souterraines, des eaux de ruissellement, des rejets directs des

effluents industriels ou municipaux et dans le cas des zones côtières ouvertes, des upwellings (Cai et al., 2012) (Figure I-4).

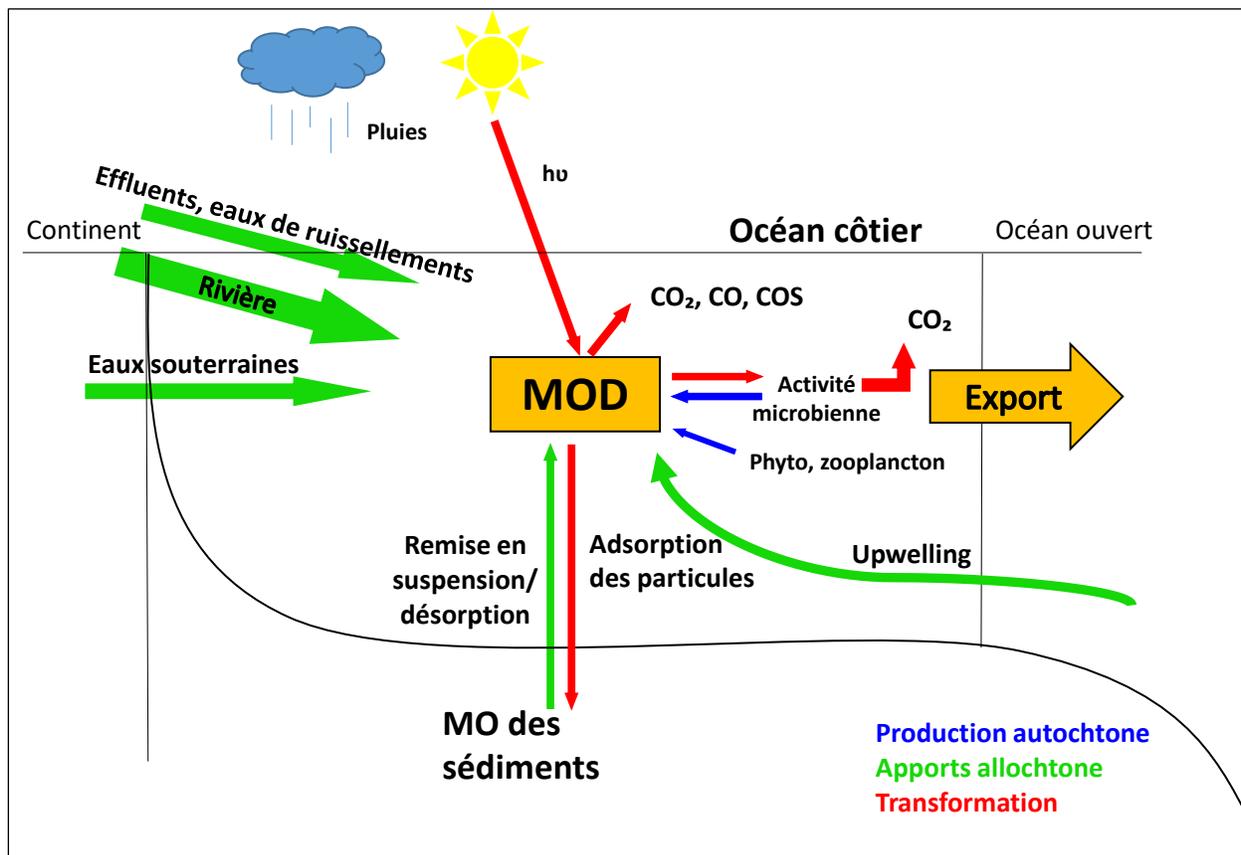


Figure I-4: Cycle biogéochimique de la matière organique dans la zone côtière modifiée (Ferretto, 2014).

Dans les sédiments, les eaux interstitielles peuvent aussi être une source de MOD lors de la remise en suspension. La MOD dans le milieu aquatique peut être soit exportée vers l'océan, soit consommée par les organismes bactériens et transformée en CO_2 ou en biomasse ou en matériel réfractaire, soit transférée dans le sédiment par floculation, précipitation ou adsorbées sur des particules. Le cycle de la matière organique sédimentaire (MOS) comprend deux grands processus : la dégradation/minéralisation (activité bactérienne) et la préservation (protection de la MOS de la dégradation) (Dang et al., 2014a). Comme décrit plus haut, la MOS va jouer le rôle d'une force motrice dans les séquences diagénétiques : les respirations aérobie et anaérobie vont changer sa qualité et sa quantité. En plus des paramètres définis précédemment, les facteurs comme la température (Arnosti et al., 1998; Robador et al., 2010), l'apport en MO fraîche et l'activité biologique contrôlent également le cycle de la MOS. L'ensemble de ces facteurs sont

interdépendants dans le processus de diagenèse précoce (Gao et al., 2009; Magni and Montani, 2006).

Dans les sédiments, la MOS, et en particulier son caractère labile ou réfractaire, joue donc un rôle primordial dans les cycles biogéochimiques du carbone, des nutriments, ainsi que dans la transformation et le transport des contaminants inorganiques et organiques (Chen and Hur, 2015). La MOD peut fortement se lier à des ETMM tels que le Cu, As, Pb, Cd, Zn et Ni (Weng et al., 2002). Elle joue un rôle important dans leur cycle biogéochimique souvent en conditionnant leur solubilité et leur mobilité dans le milieu aquatique (Aiken et al., 2011a, 2011b). Dans les eaux naturelles, la matière organique dissoute fluorescente (MODF), en particulier la fraction associée aux substances humiques, est également affectée par la présence des éléments traces ainsi que par la formation de complexes organométalliques (Mounier et al., 2011, 2001; Provenzano et al., 2004; Seritti et al., 1990; Yuan et al., 2015).

1.4.1.1. Matière organique dissoute colorée et fluorescente

La MOD est un continuum complexe et hétérogène de molécules de poids moléculaire faible à élevé, de solubilité et de réactivité différentes, et sa composition diffère selon ses origines et son exposition aux processus de dégradation (Aiken et al., 2011b; Stedmon et al., 2003; Zsolnay, 2003). En raison de sa complexité, la MOD est souvent mesurée à l'aide ses propriétés optiques (Stedmon et al., 2003; Fu et al., 2006). En raison des liaisons chimiques présentes dans la structure de la MO (doubles liaisons, fonction carbonyle, liaisons conjuguées, ...), une partie de la MOD possède la propriété d'absorber des rayonnements électromagnétiques dans la région UV-Visible, c'est la matière organique dissoute chromophorique (ou colorée) (MODC). Parmi les molécules formant le pool de MODC, certaines peuvent réémettre de la lumière suite à leur excitation lumineuse c'est-à-dire fluorescer à une longueur d'onde plus grande que celle absorbée, c'est la matière organique dissoute fluorescente (MODF). Cette propriété est en partie due aux cycles aromatiques présents dans la MODC (Fu et al., 2006; Pitta et al., 2017).

Plusieurs techniques permettent l'étude des propriétés de la MO comme la RMN, la spectroscopie de masse, etc... (Seaton et al., 2013; Sleighter and Hatcher, 2008). Pour la plupart

d'entre elles, un protocole d'extraction, souvent sélectif, et de préparation est nécessaire ce qui ne permet pas l'analyse rapide sur de petites quantités. L'absorbance UV-Visible et la spectroscopie de fluorescence, grâce à leur simplicité et sensibilité, permettent une analyse directe et avec peu de préparation (souvent une simple filtration). Plus spécifiquement, les études de la MODF par spectroscopie de fluorescence 3D permettent d'étudier la composition et la dynamique de la MOD (Huguet et al., 2009; Stedmon et al., 2003). Différentes études (Coble, 1996; Hudson et al., 2007; Murphy et al., 2011; Stedmon et al., 2003) ont mis en évidence plusieurs composants de la MODF observés dans le milieu aquatique. Dans le Tableau I-4 sont présentés les principaux fluorophores et leur couple d'excitation/émission (Ex/Em) décrit dans la littérature (Murphy et al., 2008; Stedmon et al., 2003). Les trois principaux fluorophores sont les « humic-like » (identifiés A, C et M) et les « protein-like » qui eux sont subdivisés en tyrosine-like (B) et tryptophan-like (T).

Tableau I-4: Les composants fluorescents de la MODF dans les eaux de mer.

Pic	Ex_{max} (nm)	Em_{max} (nm)	
A	260	380 – 500	UV Humic-like
B	275	310	Tyrosine-like (protein-like)
T	275	340	Tryptopha-like (protein like)
C	350	420 – 480	Visible Humic-like
M	312	380 – 420	Marine humic-like

Les fluorophores de type tryptophane ont comme origine l'activité bactérienne marine, la majorité des acides aminés dans les bactéries étant sous forme de protéines (Yamashita et Tanoue 2003). Les fluorophores A et C, proviennent de la dégradation des végétaux et de la dissolution de la MO particulaire des sols (Hudson et al., 2007). Le fluorophore type marin-humique (M) a été détecté dans les eaux marines (Coble, 1996) et dans les eaux douces (Murphy et al., 2008; Stedmon and Markager, 2005a). Il représente des substances humiques de poids moléculaire inférieur (Fellman et al., 2010; Stedmon and Markager, 2005a). Sa présence semble liée à l'activité phytoplanctonique. Bien que beaucoup moins spécifique que les techniques d'analyse moléculaire, la fluorescence 3D reste une technique rapide et robuste pour étudier les processus d'échange ou de transformation au sein des compartiments aquatiques (colonne d'eau et sédiments).

I.5. Présentation des zones d'étude : écosystèmes méditerranéens côtiers

I.5.1. La mer Méditerranée

La mer Méditerranée (Figure I-5) est un bassin quasi fermé ayant une superficie de 2,9 millions de km² et un volume de 3,7 millions km³ connecté à l'océan Atlantique par le détroit de Gibraltar, alors qu'elle est reliée par les détroits du Bosphore et des Dardanelles à la Mer Noire et par le canal artificiel de Suez à la Mer Rouge. La Méditerranée est divisée en 2 bassins : le bassin Est (Oriental) et le bassin Ouest (Occidental) séparés par le détroit de Sicile (Bergamasco and Malanotte-Rizzoli, 2010; Ouba, 2016).

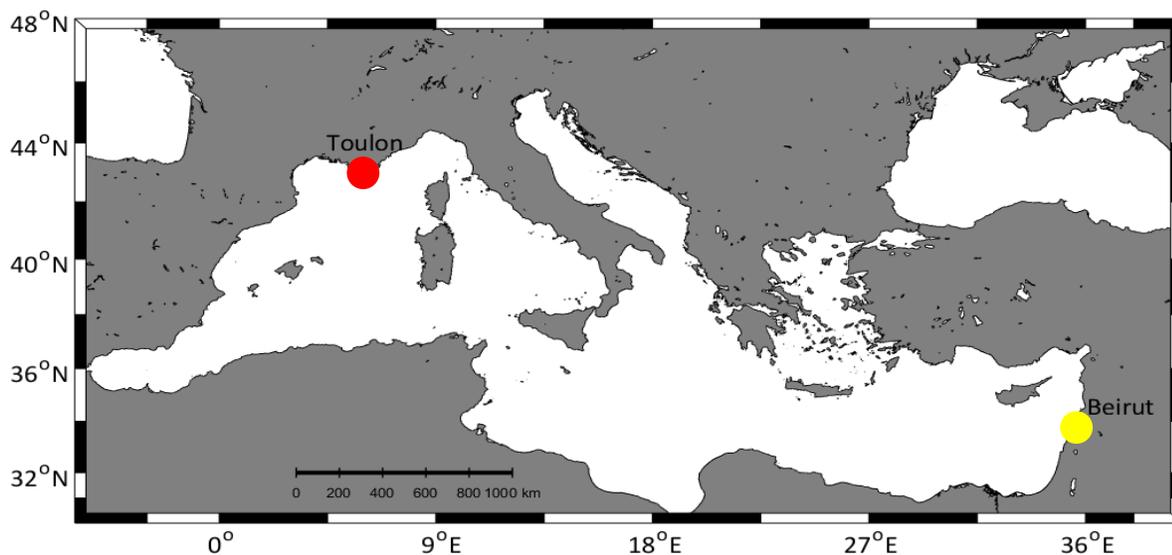


Figure I-5: La Carte de la mer Méditerranée montrant les deux sites étudiés : La Baie de St-Georges au Liban (point jaune) et la rade de Toulon - France (point rouge).

Le climat régnant dans la région méditerranéenne est tempéré et subtropical. Il se caractérise par un cycle saisonnier avec des étés secs et chauds et des hivers froids et humides. Cette sécheresse influe fortement sur la circulation des courants sous-marins (Ouba 2016). Les reliefs de la région méditerranéenne (Alpes, les monts Turcs, etc...) jouent un rôle important dans la création des vents régionaux (le Mistral en France, la Bora en Italie, etc...) influençant le climat mais surtout la circulation des masses d'eaux de la Mer Méditerranée (Robinson et al., 2001;

Somot, 2005). La mer Méditerranée est un bassin d'évaporation ayant un bilan négatif par rapport aux apports de l'océan Atlantique. Elle se caractérise par un excès d'évaporation par rapport aux précipitations et aux ruissellements des rivières, cela provoque la diminution du niveau d'eau, et une entrée d'eau Atlantique compensant ce déficit (Laubier, 2005; Millot and Taupier-Letage, 2005; Palmiéri, 2014). Saager et al. (1993) ont montré que la salinité dans le bassin oriental de la mer Méditerranée est de 38,66 en moyenne à une température de 13,5 °C et à une profondeur de 600 m.

La région Méditerranée est fortement peuplée (480 millions habitants en 2010 d'après AEE-PNUE/PAM (2014) (Figure I-6). Les activités anthropiques liées au tourisme, transport maritime, aquaculture, rejets des eaux usées et activité industrielle jouent un rôle dans la contamination du bassin perturbant sa biodiversité (Laubier, 2005). Dans cette thèse, nous avons étudié deux écosystèmes côtiers du bassin méditerranéen : la Baie de St-Georges - Dora au Liban et la Rade de Toulon - France. Ces deux sites d'études sont localisés dans deux bassins soumis à des pressions anthropiques fortes (Millot and Taupier-Letage, 2005).

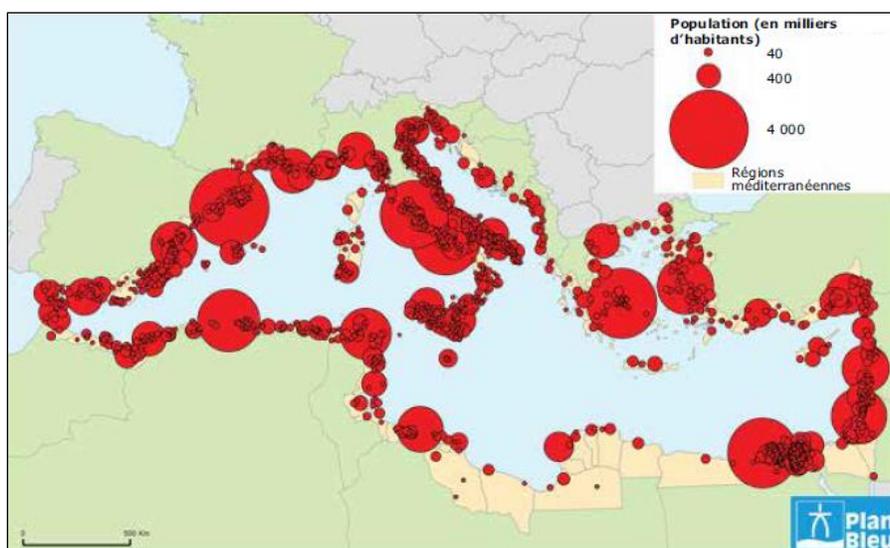


Figure I-6: Population des villes côtières méditerranéennes (AEE-PNUE/PAM, 2014).

I.5.2. La baie de St-Georges au Liban

I.5.2.1. Situation géographique et climatique

Le Liban a une superficie de 10 452 km². Il est situé sur les côtés Est de la Méditerranée entre les latitudes 33°03'38" N et 34°35'41" N et les longitudes 35°22'06" E et 36°37'22" E. Il est bordé au nord et à l'est par la Syrie, au sud par la Palestine et à l'ouest par la Méditerranée. Le littoral libanais est caractérisé par un climat maritime avec une humidité atmosphérique élevée (~ 70 %) et une durée d'ensoleillement qui atteint 3 000 heures par an. La température annuelle moyenne est de l'ordre 20 °C sur la côte et les basses altitudes (fluctuant entre 13°C en hiver et 27 °C en été), moins de 10 °C dans les hautes altitudes (variant entre 0 °C en hiver et 18 °C en été) et 16 °C dans la vallée de Bekaa (5 °C en hiver et 26 °C en été) (Abi-Ghanem, 2008; Comair, 2011). Le long de la côte libanaise, la salinité en surface est élevée et dépasse 39,3 durant la saison sèche. Sous l'effet de la dilution, la salinité diminue jusqu'à 23,9 en hiver (Fakhri, 2005; Nakhle, 2004).

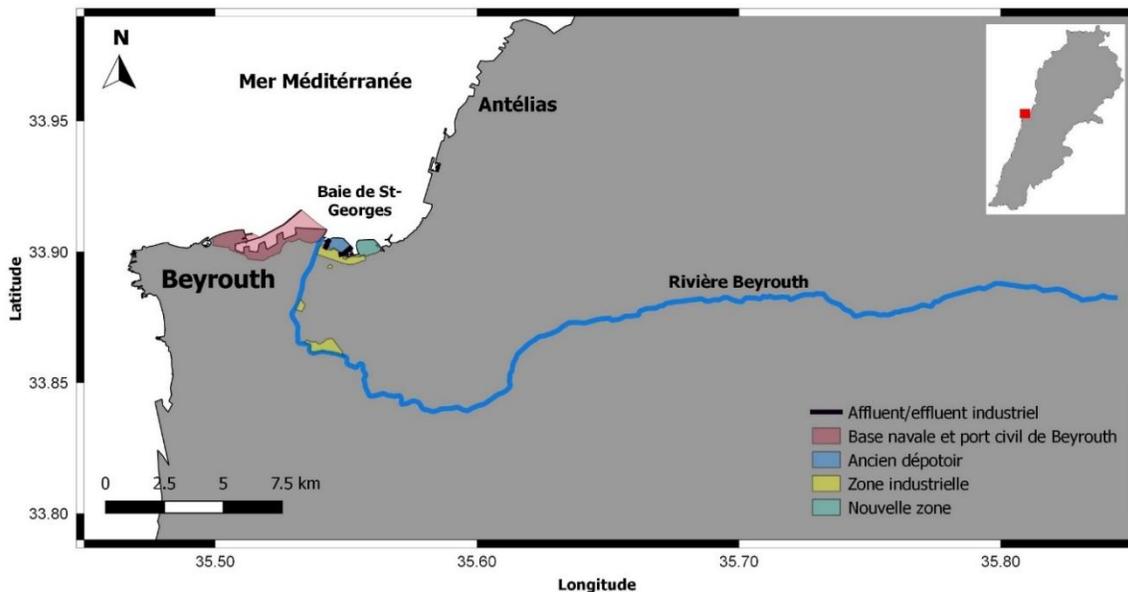


Figure I-7: Carte de la Baie de St-Georges montrant la localisation de la Rivière de Beyrouth et les différentes sources de pollution.

La baie de St-Georges - Dora (, 33° 53' 37,93" N, 35° 33' 2,70" E) est située au nord de Beyrouth (Figure I-7) ayant un climat typiquement méditerranéen. L'hiver est fortement arrosé, caractérisé par la dominance de vents de secteur sud-ouest à nord-ouest. Ces vents dominants d'ouest

induisent une influence marine provenant de la mer Méditerranée. L'été est sec et humide résultant de la remontée de l'air subtropical désertique en latitude (Fakhri, 2005).

La pression anthropique sur la baie se caractérise par la présence d'un port de pêche formé d'un seul bassin avec une profondeur qui varie entre 2 m et 7 m. Ce port accueille environ 450 petites barques et était toujours actif en 2019. Cette baie accueille aussi le port de Beyrouth, le plus grand port du Liban, formant le point central de trois continents (l'Europe, l'Asie et l'Afrique) et jouant un rôle important dans le commerce maritime entre l'Est et l'Ouest. Ce port accueille aussi la base navale militaire du Liban. Le 4 août 2020, le site a été fortement dévasté par une explosion de nitrate d'ammonium. De même, cette région était caractérisée jusqu'en 1998 par la présence d'une énorme décharge de déchets solides « le dépotoir de Dora » qui occupait une superficie de 180 000 m² résultant du déversement de 1 500 à 2 000 t par jour de déchets solides pendant une vingtaine d'année jusqu'à l'année de sa fermeture (Figure I-8). Il constituait une source de contamination permanente pour la zone littorale car il était en contact direct avec les eaux côtières (Abi-Ghanem, 2008). Aujourd'hui, tous les déchets constituant ce dépotoir ont été déplacés, utilisés avec un dépôt de remblais et de terre afin d'élargir la zone portuaire et gagner plus d'espace sur la mer (zone verte, Figure I-7).

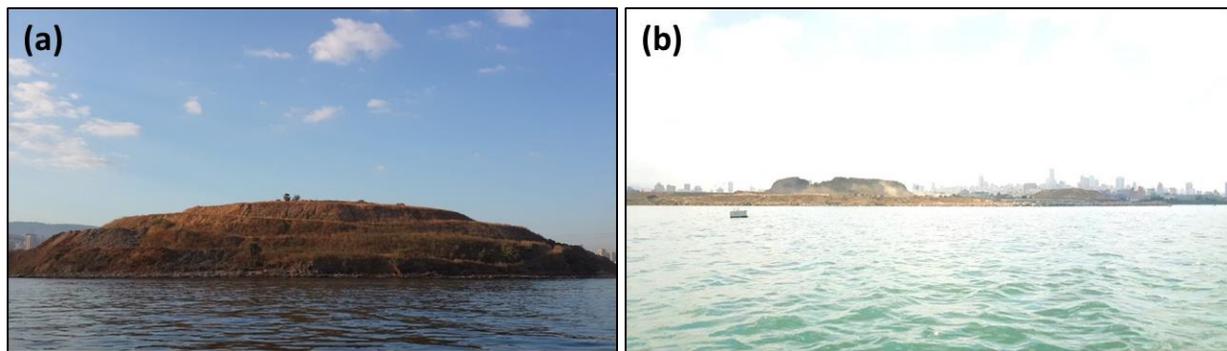


Figure I-8: Le dépotoir de Dora avant le déplacement des déchets solides (a) et après le déplacement des déchets (b) (El Houssainy).

Le stockage des produits pétroliers (Figure I-9) provoque également une pollution importante en hydrocarbures dans le port de Beyrouth (Abi-Ghanem, 2008). Suite à tous ces types de déversements, l'eau de la baie est souvent turbide et présente une odeur désagréable (observation de terrain en 2016 -2017). Le fond marin contient également une énorme quantité

de déchets solides (pneus, sacs en plastique, etc.) et la faune et la flore benthique y sont très réduites voire inexistantes (Nakhle, 2004).



Figure I-9: Le déversement des produits pétroliers et des déchets solides dans le port des pêcheurs de Dora (El Houssainy).

1.5.2.2. La rivière de Beyrouth

Le Liban est riche en eau avec la présence de 2 000 sources de nature majoritairement karstique. Le réseau de fleuves est très important avec 17 fleuves pérennes et 23 fleuves saisonniers. Les fleuves sont pérennes malgré une période de sécheresse qui s'étale sur environ 5 mois, parmi ceux-là douze d'entre eux sont côtiers et prennent source dans le flanc occidental du Mont-Liban, descendant perpendiculairement vers la mer. La plupart des rivières libanaises sont de courte longueur (entre 24 km et 58 km). Elles jouent un rôle important dans l'écologie libanaise marine et terrestre et dans l'enrichissement de la faune et de la flore. Ces fleuves ont un régime irrégulier, à peine atténué par la rétention karstique (Nakhle, 2004). La majorité des fleuves côtiers du Liban affiche des niveaux inacceptables de contamination par des eaux usées brutes qui transportent des polluants de divers secteurs et activités pour les déverser dans la mer (MOE/UNDP/ECODIT, 2011; Nakhle, 2004). Les eaux côtières reçoivent environ 162 Mm³/an d'eaux usées non traitées, ce qui équivaut à 65% de la charge totale de ces eaux au Liban (MOE/UNDP/ECODIT, 2011). Les sources naturelles, les eaux souterraines et les fleuves continuent à être négativement affectés par les déchets ménagers, les effluents industriels et les eaux d'égout brut qui sont déversés sans contrôle, ni traitement. La qualité de l'eau est également affectée par les eaux de ruissellement des zones urbaines riches en métaux et en hydrocarbures

Dans la présente thèse nous nous limiterons à l'étude d'un seul cours d'eau : La rivière de Beyrouth. Prenant sa source sur le flanc occidental du Mont-Liban à une altitude de 1 890 m, ce fleuve possède un bassin versant de 217 km². Il s'écoule avec un débit mensuel moyen variant de 0,01 m³/s jusqu'à 16 m³/s et un débit journalier de 0,2 m³/s jusqu'à 104 m³/s, influencé par la fonte des neiges et les précipitations sur une distance de 42 km avant de se jeter, dans la baie de St-Georges au nord du port de Beyrouth (Maatouk, 2015; Nakhle, 2004). Le fleuve Beyrouth a un comportement spécifique d'un point de vue hydraulique. Il se vide rapidement quelques heures après un événement pluvieux (Maatouk, 2015).

D'après Khalaf (2001), le fleuve de Beyrouth est divisé en trois secteurs :

- Le cours supérieur montagnard ayant une pente forte, de 16 %, dont la vitesse du courant est supérieure à 100 cm/s ;
- Le cours moyen de Ain Delbe à Daychouniyé à pente moyenne, de 5 %, dont la vitesse varie entre 70 et 90 cm/s ;
- Le cours inférieur qui s'étend de Daychouniyé jusqu' à l'embouchure de faible pente 0.9 % ayant une vitesse du courant qui varie entre 40 et 60 cm/s.

De sa source vers l'embouchure, le fleuve reçoit des effluents industriels (industries de papier, de peinture, de plastique, des tanneries, des laiteries, des rejets de vidange des voitures, de solvants organiques et de détergents) de la zone industrielle à Jisr Bachaa localisée dans la zone en bordure de la rivière. De même, la rivière reçoit des rejets des eaux usées non traitées (surtout dans la partie aval urbanisée), des retombées atmosphériques (NO_x, SO₂, et hydrocarbures) et récemment, la décharge des déchets solides (Figure I-10). Le fleuve reçoit également les eaux de ruissellement et d'infiltration des zones agricoles du bassin versant apportant des nitrates et des éléments traces métalliques (MOE/UNDP/ECODIT, 2011; SOER/ECODIT, 2001). Les bordures et le lit du fleuve ont été canalisés avec des murs en béton armé dans sa partie aval par précaution contre les inondations (Maatouk, 2015).



Figure I-10: Décharge des déchets et rejets des effluents de différentes origines dans le fleuve de Beyrouth (Maatouk, 2015).

I.5.3. La Rade de Toulon en France

I.5.3.1. Situation géographique et climatique

La France est un pays de superficie 551 695 km². Elle est située sur les côtés ouest de la Méditerranée (47°49'29.658" N et 2°37'7.633" E). Elle est bordée au nord par la Belgique, la Mer du Nord et la Manche, à l'est par l'Allemagne, la Suisse et l'Italie, au sud par l'Espagne et la mer Méditerranée et à l'ouest par l'Atlantique. La France est entourée par 3 mers (la Mer du Nord, la Manche et la Mer Méditerranée) et un océan (l'Océan atlantique). La rade de Toulon (43° 6' 55,61" N et 5° 54' 23,09" E) est un bassin enclavé situé dans le bassin Nord-Ouest de la Méditerranée et dans le Sud-Est de la France. Elle est composée de deux baies : la Petite Rade et la Grande Rade. La Grande Rade est située à l'Est alors que la Petite Rade est située à l'Ouest de la Rade. A noter que la petite rade est séparée de la grande rade par une digue qui délimite une petite passe au Nord et une grande passe au Sud (Figure I-11). Cette dernière possède une largeur de 1 km et une profondeur maximale de 30 m et joue un rôle important dans les échanges entre les deux bassins (Figure I-11) (Dufresne, 2014; Pougnet et al., 2014). La petite rade a une superficie de 9,5 km², un volume de 92 millions de mètres cubes et une profondeur moyenne de 12 m. Elle est quasi-fermée et se caractérise par la présence d'une base navale, d'une activité d'aquaculture (baie de Lazaret), du port civil/touristique de Toulon et des apports en eau douce provenant de la rivière Las.

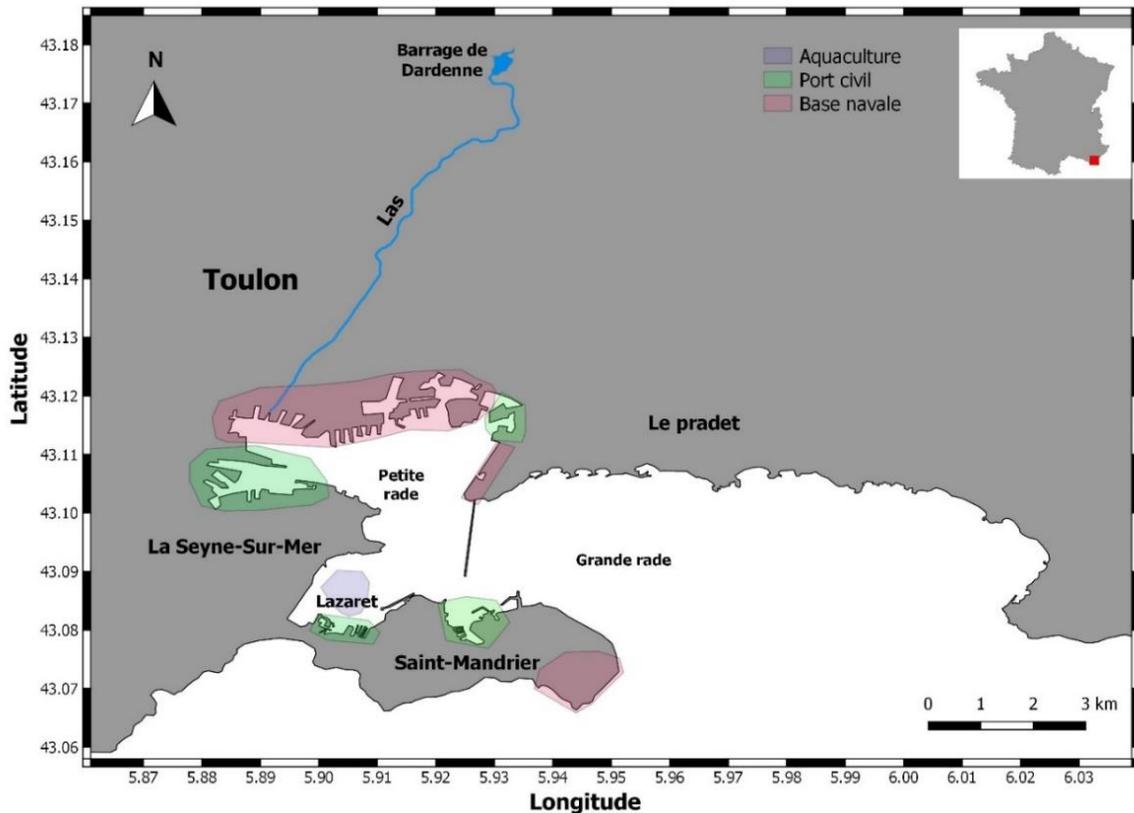


Figure I-11: Carte de la rade de Toulon montrant la localisation du barrage de Dardenne, le «las» et les différentes sources de pollution.

Selon la normale annuelle de MétéoFrance (<http://www.meteofrance.com/accueil/previsions-mensuelles>, consulté le 29/4/2019), les précipitations sont saisonnières et intenses : 75 % des pluies se produisent entre la période septembre - janvier et le reste de précipitations se produit durant la période mars - mai. Ces pluies jouent un rôle dans le lessivage du bassin versant et le drainage de la matière organique et des polluants vers la mer (Dang, 2014; Nicolau et al., 2012; Oursel, 2013).

Le climat de la rade est Méditerranéen ; la température de l'eau varie selon la saison, en hiver elle est de l'ordre de 13 °C alors qu'en été on remarque une stratification avec au-dessus de la thermocline une température de 25 °C tout en restant entre 14 et 17 °C en profondeur. La thermocline disparaît quand le vent Nord-Ouest souffle (Duffa et al., 2011). Le temps de résidence de l'eau dans la rade est d'environ 3 à 6 jours (Duffa et al., 2011). De même, dans la rade de Toulon, la salinité en surface varie entre 34,6 et 38,3 alors qu'en face du Las, la salinité

peut diminuer jusqu'à 27,6 (Coclet et al., 2018). La rade est influencée fortement par les conditions météorologiques et le régime du vent. Le régime de vent sur Toulon présente deux types de vents distincts : le vent d'Est et le Mistral.

Historiquement, la rade de Toulon était un lieu stratégique abritant des navires grecs ou romains commerciaux. Au moyen âge, le port était un port de pêcheurs et il a été considéré comme un port de guerre en 1599, puis il est devenu une base de la Marine Royale (Meyrueis and Falco, 2007). Dans l'histoire moderne, précisément durant la 2nde Guerre Mondiale le 27 novembre 1942, l'arsenal militaire a été soumis à un sabordage entraînant la destruction d'un quart de la flotte française (Grasset, 2011). Entre automne 1943 - printemps 1944, la ville et l'arsenal ont également été détruits par des bombardements, des projectiles et des bombes alliées et allemandes (Guillon, 1989). Aujourd'hui et depuis la fin de la guerre, la rade de Toulon est le siège de la 2nde principale base navale française, abritant une grande partie de la force navale (le porte-avion Charles de Gaulle, des sous-marins nucléaires d'attaque, des lance-missiles...). De plus, elle est une zone urbaine stratégique, commerciale et touristique (les croisières, le transport maritime...), abritant des activités portuaires (port de Toulon, La Seyne-sur-Mer et Saint Mandrier), industrielles, ainsi que des activités aquacoles (pisciculture et mytiliculture) (Arnal et al., 2002; Dalias et al., 2009).

1.5.3.2. Le Las : fleuve de la région toulonnaise

Ce travail se concentrera sur un petit fleuve côtier méditerranéen, le Las, qui se trouve dans la région administrative Sud (ex-PACA), précisément dans le département du Var, dans la ville de Toulon. Le Las prend sa source au barrage de Dardenne - Toulon (43° 10' 26,44" N et 5° 55' 48,24" E) (Figure I-12). Ce barrage de Dardenne construit en 1912, forme un lac de 36 m de hauteur et de 200 à 300 m de largeur sur une longueur de 600 m (Figure I-12). Il est alimenté par plusieurs sources karstiques souterraines, notamment le Ragas (Courbon and Lamarque, 2008) d'où progressivement la rivière Dardenne devient le Las.



Figure I-12: Barrage de Dardenne (<http://laurejo.canalblog.com/archives/2011/02/09/20337423.html>, consulté le 19/2/2020).

Le Las (Figure I-13) possède un bassin versant de 60 km² environ. Il s'écoule avec un débit moyen de 1 730 m³.h⁻¹, corrélé aux épisodes pluvieux. Le Las est soumis à des événements pluviométriques extrêmes alternant entre période de crue et période d'étiage. Ce cours d'eau est de 8 km de long. Il traverse une zone rurale tout d'abord, puis des secteurs urbanisés, agricoles et militaires avant de se jeter dans la mer Méditerranée au Nord - Ouest de la petite rade. Au dernier kilomètre, ce fleuve est canalisé et souterrain jusqu' à son embouchure (Dufresne, 2014; Lalice et al., 2015). Peu d'informations ou mesures géochimiques sont disponibles concernant le Las. Une thèse avec G. Durrieu (Université de Toulon, programme METFLUX) est en cours concernant les apports du Las. De même, l'association Val d'As a réalisé et publié un livre intitulé « le Las : une rivière dans la ville ». Ce livre fait une synthèse globale des différentes sources karstiques alimentant le Las, les activités anthropiques le long de la rivière et les rejets des effluents possibles ainsi que la vie aquatique dans la rivière.



Figure I-13: Le Las (El Houssainy).

I.5.4. Historique scientifique et éléments de conclusion

Etant une mer semi - fermée avec des zones côtières fortement peuplées autour des deux bassins (oriental et occidental) et exposée depuis plusieurs décennies à de multiples activités anthropiques (ex : les activités industrielles, les eaux usées non traités, les aquacultures et le tourisme), il était devenu urgent d'agir afin de protéger le littoral côtier de cette mer et assurer le développement durable et le développement socio-économique. D'où, la mise en place de Mediterranean Action Plan (MAP) et de la Convention pour la protection du milieu marin et du littoral de la Méditerranée, connue sous la convention de Barcelone adoptées en 1975 (AEE-PNUE/PAM, 2014; UN/MAP, 2017). Ses actions sont basées sur plusieurs axes tels que le contrôle/recyclage des déchets municipaux solides, le traitement des eaux usées et l'évaluation des émissions industrielles en prenant en considération les facteurs socio-économiques tels que la densité de population et le tourisme. Avec cette convention, tous les pays méditerranéens, qui ont signé cette convention, ont mis en place un plan de surveillance et de stratégie pour la pollution marine mais l'application de ces stratégies reste faible.

Depuis les années 1970, les quantités des ETMM rejetées dans l'environnement par les activités humaines ont diminué. Les sédiments côtiers qui ont accumulé la pollution antérieure peuvent aujourd'hui constituer la source majeure des ETMM dans la colonne d'eau. C'est le cas par exemple, pour Ag et Pb dans la baie de San Francisco, États-Unis (Rivera-Duarte and Flegal, 1994); Cu et Pb dans le nord-est de la mer d'Irlande (Williams et al., 1998); et Cu, Ni et V à Vigo Ria, en Espagne (Santos-Echeandia et al., 2009). La zone côtière méditerranéenne est une zone caractérisée par différentes compositions géochimiques de sédiments et différents apports des eaux côtières influençant les concentrations des ETMM (Buccolieri et al., 2006; Stephenson et al., 1998). Plusieurs études associées à la contamination des eaux fluviales/marines et des sédiments par les ETMM ont été menées en mer Méditerranée. Par exemple, dans trois rivières méditerranéennes (le Rhône, l'Èbre et l'Arno) (Martin et al., 1989), dans l'estuaire de la rivière Krka - Croatie (Cukrov et al., 2008; Elbaz-poulichet et al., 1991), au Port Camargue - France (Briant et al., 2013), dans le golfe de Taranto - Italie (Buccolieri et al., 2006), dans la baie d'Izmir - Turquie (Kucuksezgin et al., 2006) et sur la côte égyptienne (El Nemr et al., 2007) (Tableau I-5, Tableau I-6

et Tableau I-7). Les deux sites d'étude (la baie de St-Georges et la rade de Toulon) ont été étudiés par plusieurs auteurs en vue de définir leurs caractéristiques géochimiques et les différentes sources de pollutions dans les deux régions (Tableau I-5, Tableau I-6 et Tableau I-7).

Plusieurs études (Abi-Ghanem et al., 2011, 2009; Khalaf et al., 2009; Nakhle, 2004) relatives à la contamination en ETMM ou en polluants organiques dans les sédiments marins ont été menées sur la baie de St-Georges à Beyrouth montrant que cette dernière est une zone fortement polluée. Cependant dans cette région, peu d'études ont été effectuées pour comprendre les processus diagénétiques et leurs conséquences sur le cycle des ETMM dans les sédiments. De même, aucune étude n'a été trouvée dans la littérature scientifique sur les apports du fleuve Beyrouth en polluants chimiques, ainsi que sur son éventuel impact sur l'état de la Baie de St-Georges. Sachant que les sédiments de la baie de St-Georges et du fleuve Beyrouth pourraient être une source de pollution pour le milieu marin, il est en effet important de comprendre les processus contrôlant la mobilité des ETMM dans le compartiment sédimentaire et à l'interface sédiment-eau dans la baie, afin d'établir un diagnostic de la contamination du fleuve et de sa contribution.

A l'inverse, plusieurs études ont été menées dans la rade de Toulon sur les eaux de surface, les sédiments superficiels, les profils sédimentaires (eaux interstitielles et sédiments). Ces études montrent que la rade présente une multi-contamination et qu'elle est significativement polluée par les éléments traces métalliques (Coclet et al., 2018; Cossa et al., 2014; Dang et al., 2015b, 2015a, 2014b; Tessier et al., 2011), les métalloïdes (Dang et al., 2014b) et les organométalliques (Pougnnet et al., 2014) en particulier au nord de la petite rade. Le niveau élevé de contamination et le fait que les sédiments de la rade fassent l'objet de dragages effectués ces dernières années ont obligé les opérateurs et les organismes d'état à étudier les risques potentiels de transfert de contaminants dans la colonne d'eau avec l'aide des chercheurs du domaine (programme PREVENT et CARTOCHIM).

Tableau I-5: Minimum et maximum des concentrations de métaux traces ($\mu\text{g.g}^{-1}$) mesurées dans les sédiments de différents rivières et sites méditerranéens. (*) couches superficielles d'une carotte sédimentaire ($< 63 \mu\text{m}$).

Sites	Cr	Co	Ni	Ag	Cu	As	Cd	Pb	Hg	références
Rivière de Nile - Egypte	37 - 46	-	54 - 65	-	27 - 90	-	1,7 - 3	2 - 685	-	(Lasheen and Ammar, 2009)
Rivière de Moulouya - Maroc	9 - 63	4.8 - 11.1	13 - 26	-	17 - 58	16,9	-	6 - 33	0.001 - 0.02	(Tovar-Sánchez et al., 2016)
Rivière de Tafna - Algérie	17,05 - 80,17	3,05 - 10,69	6,80 - 27,41	-	6,16 - 51,77	2,32 - 9,42	0,04 - 0,79	9,66 - 537,50	-	(Benabdelkader et al., 2018)
Rivière de Po - Italie	77 - 233	-	99 - 237	-	42 - 178	6 - 11	0,3 - 1,5	26 - 72	0,1 - 0,4	(Davide et al., 2003)
Rivière d'Evros - Grèce	-	-	-	-	59 - 710	-	0,2 - 1,6	66 - 219	-	(Boubonari et al., 2008)
Port de Camargue - France	-	-	-	-	10- 1497	2-15	-	8-94	0.01-0.82	(Briant et al., 2013)
Golfe de Taranto - Italie	75.2-102.8	-	47.9-60.7	-	42.4-52.3	-	-	44.7-74.8	0.04-0.41	(Buccolieri et al., 2006)
Port de Cagliari - Sardaigne	5.3-39.2	-	3.3-23.1	-	2.5-61.6	2.7-26.0	0.03-0.70	2.2-456	0.01-0.81	(Schintu et al., 2016)
Zone côtière égyptienne	11.8-109.5	28.9-81.3	36.3-154.3	-	6.9-192.5	-	3.1-44.1	59.9-219.5	-	(El Nemr et al., 2007)
Zone côtière libanaise	16.9-94.3	-	12.6-49.3	-	-	0.6-18	3.3-13.5	1.2-443.3	-	(Merhaby et al., 2018)
Baie de St-Georges*	221.9	-	58.1	3.9	99.7	-	0.7	78.4	0.4	(Abi-Ghanem, 2008)
Akkar - Liban (non contaminée)*	104.02	-	51.83	0.08	10.62	-	0.14	12.20	0.03	(Abi-Ghanem, 2008)
Rade de Toulon - France	8.5 - 121	-	-	-	5.8 - 846	6.4 - 6.1	0.05 - 2.9	14.9 - 469	0.03 - 27.3	(Tessier, 2012)

Tableau I-6: Valeurs moyennes en ETMM dans certains sites méditerranéens, de fond géochimique dans la croûte continentale supérieure (UCC) et de fond géochimique de la rade de Toulon et du Akkar au Liban.

		Ag ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Baie de San									
Simón – Espagne ^a	Moyenne	-	-	-	79.5 ± 24.8	6.0 ± 2.5	32.1 ± 5.6	-	46.4 ± 27.7
Baie de Soline – Croatie^b									
	Moyenne	-	-	0.10 ± 0.01	-	-	34.6 ± 9.7	-	48.8 ± 15.0
Cap de Creus									
Canyon – France ^c	Moyenne	0.12 ± 0.01	-	0.13 ± 0.01	85.4 ± 3.4	16.2 ± 0.5	29.3 ± 2.3	-	46.3 ± 4.7
Var Canyon – France^d									
	Moyenne	0.13 ± 0.03	-	1.1 ± 3.9	56.1 ± 4.1	-	20.7 ± 5.4	0.1 ± 0.3	19.3 ± 1.6
Rade de Toulon^e									
	Min - max	0.7 ± 0.6	27.4 ± 4.8	0.3 ± 0.2	59.7 ± 9.9	-	93.7 ± 77.2	2.9 ± 3.2	182.8 ± 85.1
Selaata – Liban^f									
	Moyenne	0.5 ± 0.3	-	0.3 ± 0.1	145.2 ± 30.7	-	18.9 ± 3.1	0.04 ± 0.01	12.0 ± 4.4
Fond géochimique de Toulon^g									
		-	8.1	0.042	13	-	6.8	0.025	13.6
Fond géochimique de Akkar – Liban^f									
	Moyenne	0.08 ± 0.01	-	0.2 ± 0.02	102.5 ± 12.0	-	11.1 ± 2.8	0.02 ± 0.01	10.9 ± 2.44

a. (Álvarez-Iglesias et al., 2006).

b. (Kljaković-Gašpić et al., 2009).

c. (Cossa et al., 2014).

d. (Heimbürger et al., 2012).

e. (Dang, 2014).

f. (Abi-Ghanem, 2008).

g. (Tessier, 2012).

Tableau I-7 : Concentrations moyennes en ETMM dissous dans les eaux de surface des fleuves méditerranéens et des zones côtières méditerranéennes

Sites	Cr (nM)	Co (nM)	Ni (nM)	Cu (nM)	As (nM)	Pb (nM)
Krka river - Croatie ^a	-	-	2.5	1.78	1.70	0.08
Fleuve Po - Italie ^a	-	-	35 ± 19	32.6 ± 8.3	17.8 ± 5.1	1.35 ± 0.97
Fleuve Ebro - Espagne ^a	-	-	20 - 34	24 - 39	-	0.05 - 0.24
Fleuve Arno - Italie ^a	-	-	-	17.7 - 39.2	-	0.58 - 1.67
Fleuve Rhône - France ^a	-	-	27	35	26	0.42
Fleuve Moulouya - Maroc ^b	-	1.3 ± 0.2	8.5 ± 0.8	6.1 ± 0.5	-	0.2 ± 0.0
Estuaire de Moulouya - Maroc ^b	-	0.5 ± 0.0	3.7 ± 0.3	3.5 ± 0.2	-	0.2 ± 0.0
Rade de Toulon - France ^c	-	2 - 3	10 - 40	30 - 40	0 - 50	3 - 8
Rade de Toulon - France ^d	-	-	-	19 - 25	-	1.18 - 1.41
Calanque de la baie Cortiou - France ^e	-	0.22 - 1.0	5.7 - 9.9	1.6 - 4.1	-	0.14 - 0.36
Port de Mao - Ile de Minorque ^f	-	0.39 ± 0.05	4.3 ± 0.4	21 ± 8	-	1.3 ± 0.4
Baie d'Algesiras - Espagne ^g	-	-	13.6 ± 1.7	17.3 ± 7.8	21.3 ± 1.3	-

- a. (Elbaz-Poulichet, 2005).
- b. (Tovar-Sánchez et al., 2016).
- c. (Dang et al., 2015a, 2014b).
- d. (Coclet et al., 2018).
- e. (Oursel et al., 2013).
- f. (Martínez-Soto et al., 2016).
- g. (Morillo et al., 2008).

De plus, la rade de Toulon reçoit de l'eau douce de deux rivières urbaines : l'Eygoutier (qui se jette dans la grande rade) et le Las (qui se jette dans la petite rade). Nicolau et al.(2012) montrent que les apports cumulés en Cu total (3,8 kg.km⁻².y⁻¹) et en Pb total (1,7 kg.km⁻².y⁻¹) provenant de l'ensemble des petits cours d'eau méditerranéens similaire à l'Eygoutier, sont du même ordre de grandeur que les apports des grands cours d'eau tels que le Rhône - France (Ollivier et al., 2011) ou le fleuve Pô - Italie (Tankere et al., 2000) d'où l'intérêt de caractériser leurs apports et leurs dynamiques.

Malgré toutes ces études, aucune n'a été effectuée en face de l'exutoire du Las dans le but de déterminer l'éventuelle influence de ses apports sur le comportement des ETMM dans les

sédiments et les eaux avoisinantes. Considérant que le petit fleuve Las pourrait contribuer à la dilution de la pollution sédimentaire à long terme, il est important d'établir un diagnostic de la contamination du Las ainsi que sa contribution en polluants dans la rade de Toulon. Ainsi, il est important d'étudier les profils et le comportement des ETMM durant la diagenèse précoce en face de l'exutoire du Las.

L'étude comparative de la diagenèse précoce dans ces deux sites méditerranéens côtiers sera abordée dans le dernier chapitre afin d'estimer la variabilité de comportement lié au milieu pour deux zones méditerranéennes relativement similaires en termes d'usage et de contamination.

Chapitre II - Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les stratégies de prélèvements (sédiments et eaux) le long des rivières et dans le milieu marin des deux sites méditerranéens côtiers : La baie de St-Georges - Liban et la rade de Toulon - France. Ce chapitre présente également tous les protocoles analytiques appliqués sur les phases dissoute et particulaire. Le traitement des échantillons de sédiments et d'eau interstitielle prélevés au Liban a été effectué aux laboratoires du Centre National des Sciences Marines - CNRS (Liban). Toutes les analyses ont été effectuées au laboratoire MIO - Université de Toulon sauf celles précisées différemment.

II.1. Stratégie d'échantillonnage

Les sites des prélèvements dans la baie de St-Georges - Dora - Beyrouth - Liban et dans la petite rade de Toulon - Las - Toulon - France sont présentés dans les Figure II-1 et Figure II-2. Au Liban, le prélèvement des échantillons a été effectué en septembre 2016 (stations D1 et D2) et en juillet 2017 (stations du transect et D0) par les plongeurs libanais de l'équipe du bateau scientifique CANA - CNRS - Liban et en France par les plongeurs de la Marine Nationale en coopération avec le LASEM en mai et novembre 2016 (stations LAS1, LAS2 et LAS3), en novembre 2017 (station LAS4) et en mars 2018 (stations du transect). Bien que les prélèvements aient été effectués à des dates différentes, il sera considéré dans ce travail, en raison du faible taux de sédimentation, que les profils sédimentaires varient peu d'une année sur l'autre. Tous les échantillons des carottes sédimentaires et eaux interstitielles ont été traités sous atmosphère inerte (N_2), conditionnés selon le type d'analyses afin de minimiser le risque de modification de la spéciation des éléments chimiques et/ou de la contamination des échantillons.

II.1.1. Prélèvement et traitement des sédiments

Des sédiments de surface (0 - 10 cm) ont été prélevés à l'aide d'une pelle le long de la rivière Beyrouth (de B_00 à B_03) et à l'aide d'une benne « Van Veen » le long du transect marin (de B_04 à B_13) en suivant une trajectoire passant par les stations des carottes sédimentaires (Figure II-1, Tableau II-1). De même sur le site de Toulon, à partir du barrage du Revest (source principale du Las), des sédiments de surface (0 - 10 cm) ont été prélevés à l'aide d'une pelle le long du fleuve (de LAS_BAR à LAS_RIV) et à l'aide d'un carottier dans la baie (de LAS_2a à LAS_4b) (Figure II-2, Tableau II-1). Pour ces échantillons de sédiments de surface, la numérotation des prélèvements est faite dans un ordre croissant à partir de la source. À noter que, sur la partie marine du transect à Toulon, les échantillons d'eau de surface (pt6_1, pt_5, pt_8, pt_9 et pt_13) ont été prélevés lors des campagnes du programme « METFLUX : flux des contaminants métalliques dans la zone côtière méditerranéenne » (Figure II-2).

Dans la baie de St-Georges, des carottes sédimentaires de 1 m de longueur et 10 cm de diamètre interne ont été prélevées à trois stations. La station D0 est située face à l'exutoire de la rivière Beyrouth à une profondeur de 4 m. Les deux stations D1 et D2 ont une profondeur de 6 m et sont situées en face d'un dépotoir dont les déchets ont été utilisés en 2017 pour mettre en place des remblais formant une nouvelle superficie gagnant sur la mer (en vert) (Figure II-1, Tableau II-1). Dans la rade de Toulon, des carottes sédimentaires ont été prélevées à quatre points LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 en face de l'exutoire et le long d'un transect perpendiculaire au fleuve Las (Figure II-2, Tableau II-1). Afin de diminuer la perturbation à l'interface eau-sédiment (Figure II-3), chaque carotte est remontée délicatement et verticalement à bord du bateau. Le dessus et le dessous des carottes sont fermés puis les carottes sédimentaires sont transportées au laboratoire. Les stations destinées à l'étude de la diagenèse précoce ont fait l'objet de trois prélèvements de carottes sédimentaires. Une carotte sédimentaire pour le profil diagénétique, une deuxième pour les mesures de pH et Eh et enfin une troisième uniquement pour les mesures des eaux surnageantes.

Tableau II-1: Coordonnées des stations de prélèvements et type de prélèvement dans les 2 sites: la Baie de St-Georges (a) (en septembre 2016 et en juillet 2017) et la Rade de Toulon (b) (en mai/novembre 2016, en novembre 2017 et en mars 2018).

Baie de St-Georges	Latitude	Longitude	Type de prélèvement	Rade de Toulon	Latitude	Longitude	Type de prélèvement
D0	33°54'22.1''N	35°32'54.2''E	CS + CE + EI	LAS1	43°6'51.55"N	5°53'24.54"E	CS + CE
D1	33°54'8.40''N	35°33'8.40''E	CS + CE + EI	LAS2	43°6'49.86"N	5°53'23.64"E	CS + CE + EI
D2	33°54'13.92''N	35°33'12.42''E	CS + CE + EI	LAS3	43°6'45.00"N	5°53'30.52"E	CS + CE + EI
B_00	33°52'44.31''N	35°44'46.61''E	ES + SS	LAS4	43°6'31.79"N	5°53'39.41"E	CS + CE + EI
B_01	33°51'59.50''N	35°37'20.35''E	ES + SS	LAS_BAR	43°10'34.00"N	5°55'48.00"E	ES + SS
B_02	33°50'34.38''N	35°34'35.58''E	ES + SS	LAS_AMONT	43°7'34.46"N	5°53'53.48"E	ES + SS
B_03	33°51'41.58''N	35°32'40.02''E	ES + SS	LAS_AVAL	43°8'39.19"N	5°54'36.36"E	ES + SS
B_04	33°54'18.61''N	35°32'31.70''E	ES + SS	LAS_RIV	43°7'20.64"N	5°53'44.81"E	ES + SS
B_05	33°54'23.30''N	35°32'39.20''E	ES + SS	LAS_2a	43°6'47.99"N	5°53'25.98"E	ES + SS
B_06	33°54'25.50''N	35°32'46.70''E	ES + SS	LAS_2b	43°6'46.98"N	5°53'28.00"E	ES + SS
B_07	33°54'22.10''N	35°32'54.20''E	ES + SS	LAS_3a	43°6'41.00"N	5°53'34.01"E	ES + SS
B_08	33°54'15.1''N	35°33'7.50''E	ES + SS	LAS_3b	43°6'36.00"N	5°53'37.00"E	ES + SS
B_09	33°54'9.50''N	35°33'7.50''E	ES + SS	LAS_4a	43°6'28.98"N	5°53'46.00"E	ES + SS
B_10	33°54'13.1''N	35°33'14.1''E	ES + SS	LAS_4b	43°6'27.00"N	5°53'56.00"E	ES + SS
B_11	33°54'20.30''N	35°33'19.00''E	ES + SS				
B_12	33°54'27.30''N	35°33'32.90''E	ES + SS				
B_13	33°54'32.00''N	35°33'41.30''E	ES + SS				

- a. CS : carotte sédimentaire
 b. CE : colonne d'eau
 c. ES : eau de surface

- d. EI : eau interstitielle
 e. SS : sédiment superficiel

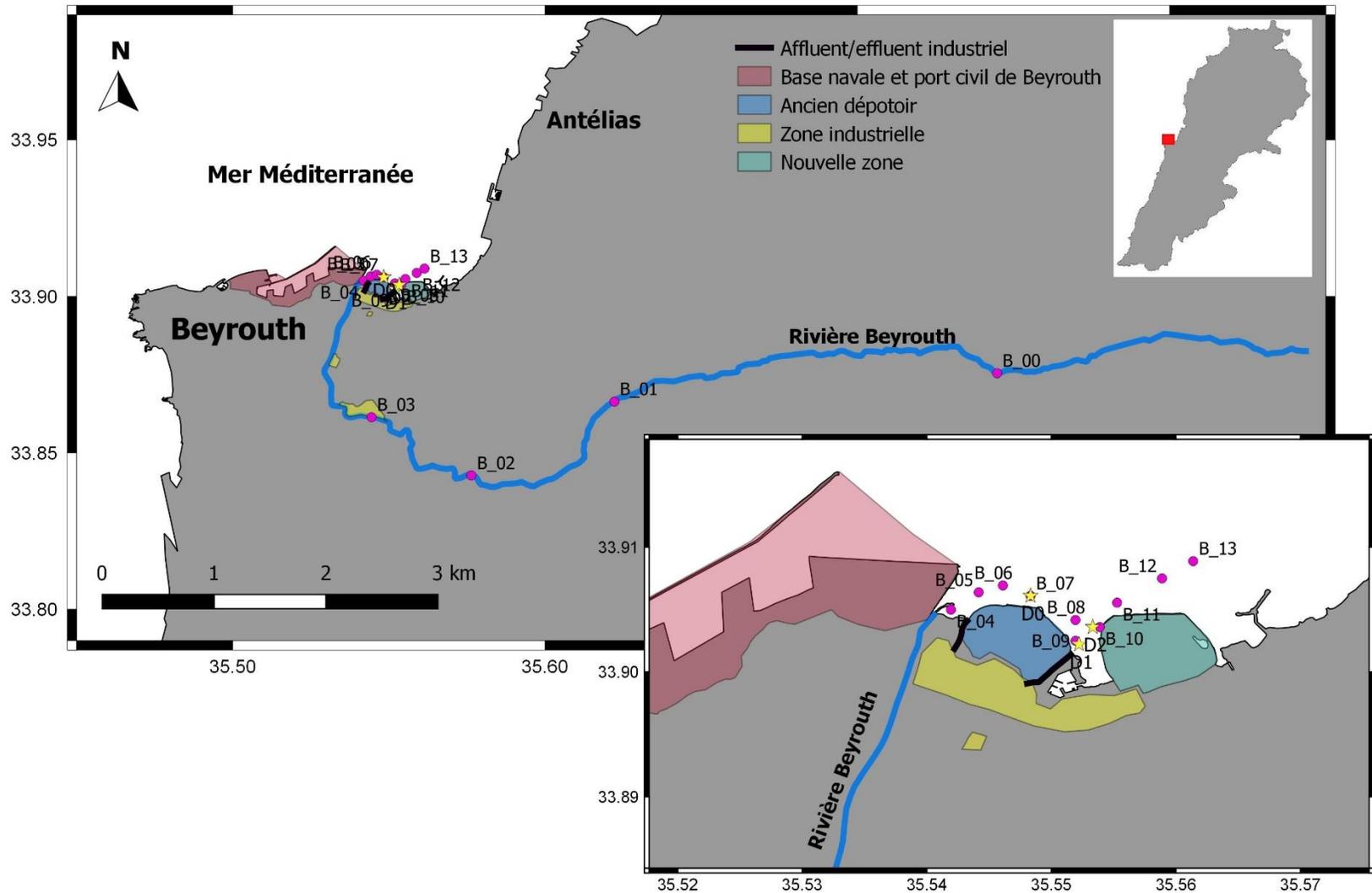


Figure II-1: Carte montrant la localisation des stations de prélèvement le long de la rivière Beyrouth et dans la baie de St-Georges - Liban. Les points roses indiquent les échantillons (sédiments de surface + eaux) du transect et les étoiles jaunes indiquent les stations des carottes sédimentaires (colonne d'eau + profil sédimentaire).

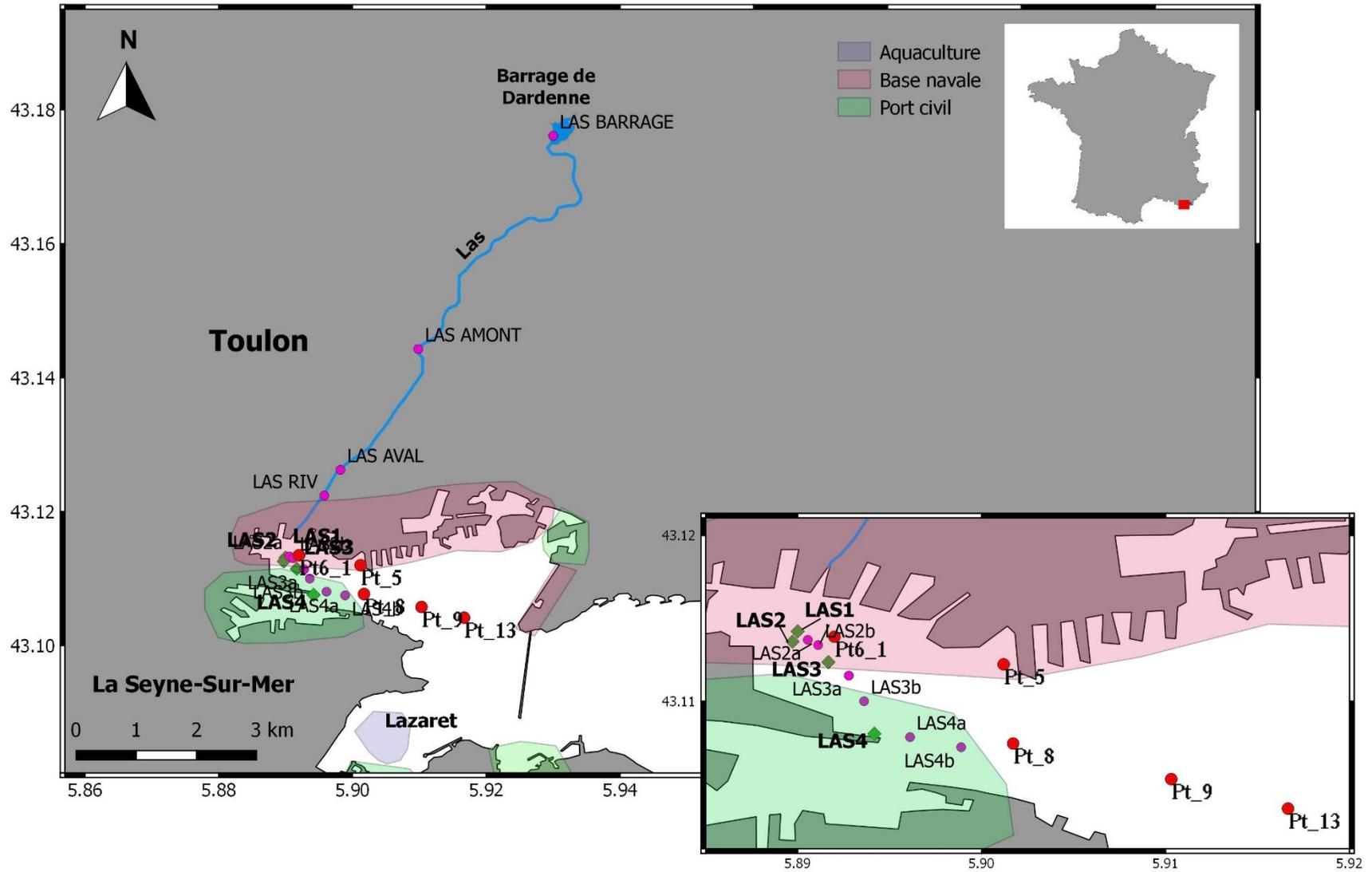


Figure II-2: Carte montrant la localisation des stations de prélèvement le long du Las et dans la rade de Toulon - France. Les points roses et rouges indiquent les échantillons (sédiments de surface + eaux) du transect et les diamants verts indiquent les stations des carottes sédimentaires (colonne d'eau + profil sédimentaire).



Figure II-3: Prélèvements des carottes sédimentaires maintenues verticalement afin d'éviter la perturbation de l'interface sédiment - eau (El Houssainy).

Le traitement des carottes sédimentaires prélevées à Beyrouth et à Toulon a consisté à aspirer l'excès d'eau surnageante à l'aide d'une seringue, tout en laissant 10 cm environ au-dessus de la surface du sédiment. Ensuite, la carotte a été installée sur une table de découpe (Figure II-4, Figure II-5, Figure II-6). À noter que le milieu a été mis sous atmosphère inerte (azote) dès le début de l'opération et l'absence d'oxygène a été contrôlée à l'aide d'un oxymètre. L'eau surnageante restante a été aspirée délicatement puis la carotte sédimentaire est découpée tous les 2 cm.



Figure II-4: Prélèvements des sédiments et des eaux interstitielles sous atmosphère inerte (El Houssainy).

Chaque tranche a été récupérée dans un flacon HDPE (High Density PolyEthylene) de 150 mL et homogénéisée. Une fois la carotte découpée, les flacons HDPE ont été transférés dans une autre boîte à gants, sous azote, pour être homogénéisés et répartis dans des tubes Corning^R de 50 mL. Ces tubes sont centrifugés à 3 077 g pendant 15 min à une température de 20°C (Rotor 11180, Sigma 3-18K, Sigma) (Figure II-6).

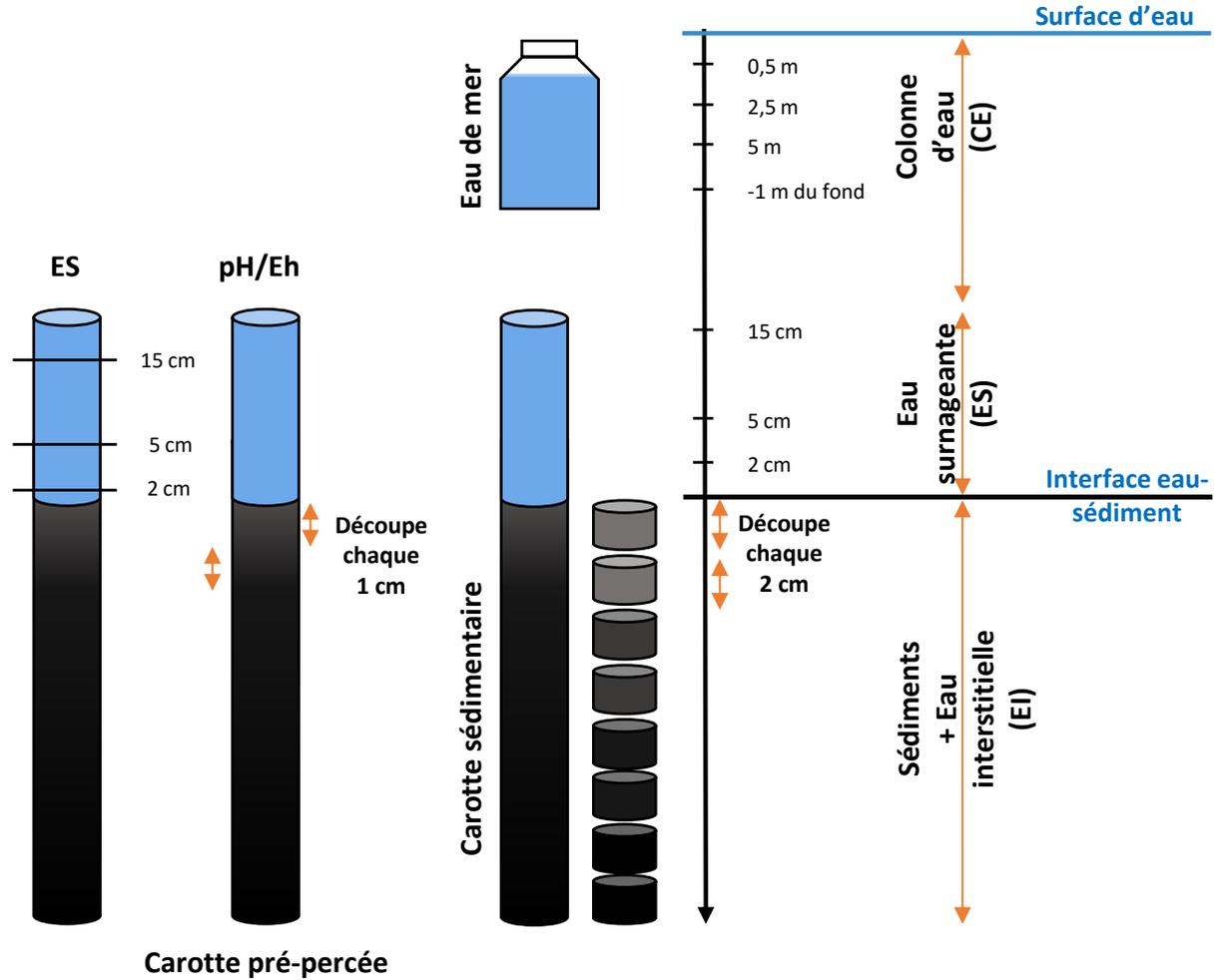


Figure II-5: Schéma des prélèvements et traitement des échantillons (carotte sédimentaire et colonne d'eau).

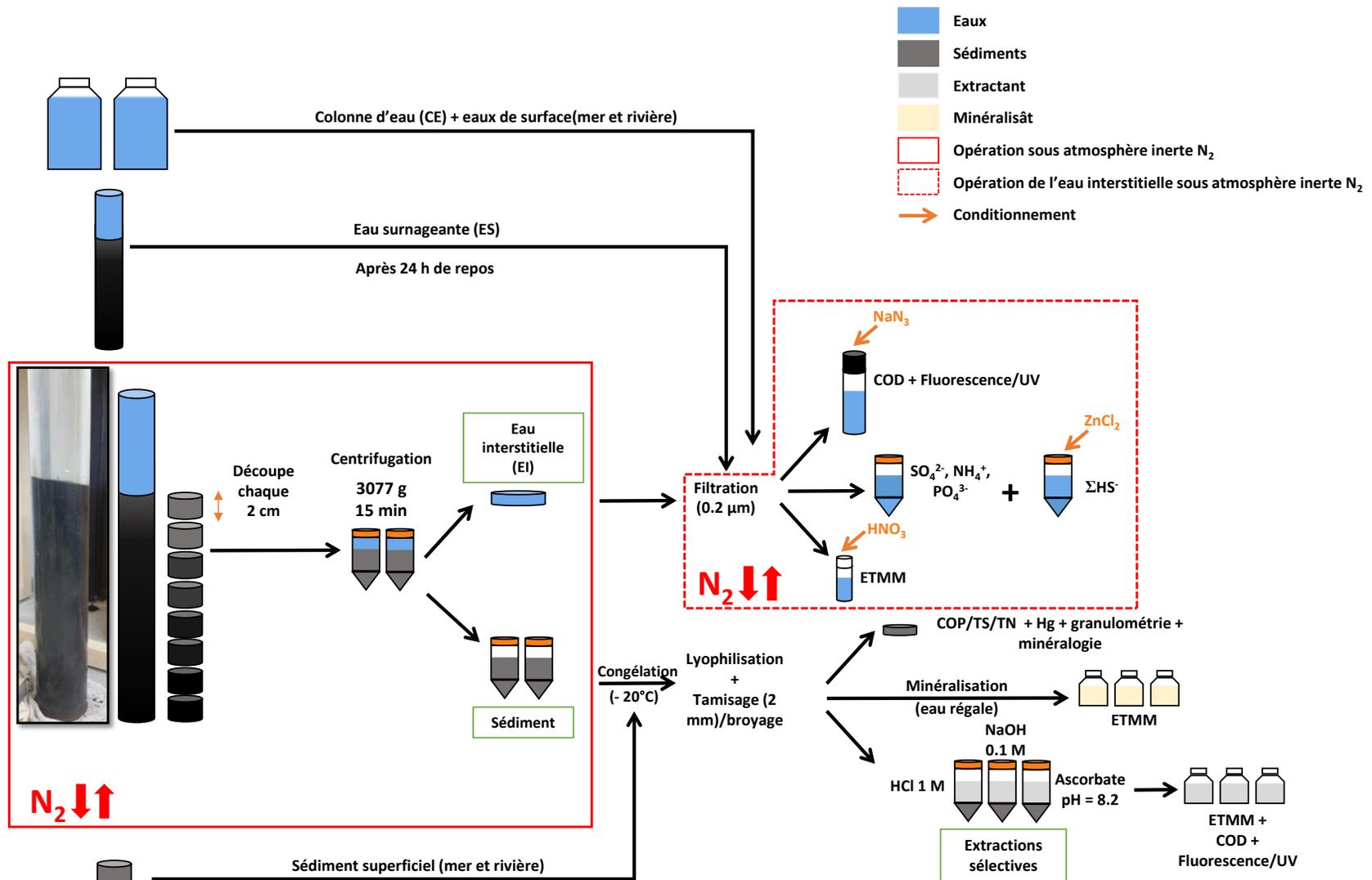


Figure II-6: Schéma des étapes clés de la découpe des sédiments, de la récupération et de la conservation des échantillons des sédiments, des eaux de surface et des eaux interstitielles en fonction des contraintes analytiques (liste des abréviations page 20).

Les eaux interstitielles ainsi extraites sont récupérées, toujours sous atmosphère inerte (Figure II-4), et filtrées à 0,2 μm sur des filtres seringues en nitrate de cellulose (Sartorius) prélavés avec une solution à 0,2 % HNO_3 . Les échantillons d'eaux filtrés sont répartis dans différents flacons avec un conditionnement adapté à l'analyse qui sera réalisée. Les fractions solides de chacune des tranches sont, quant à elles, congelées à - 20 °C.

Parallèlement, les profils Eh et du pH sont mesurés sur la carotte de sédiments qui a été prélevée dans un tube pré-percé avec une résolution verticale de 1 cm. Les mesures sont effectuées par les ouvertures, en partant de la surface et en descendant en profondeur (Figure II-5).

II.1.2. Prélèvement et traitement des échantillons d'eaux

Les prélèvements de la colonne d'eau (CE) ont été faits au-dessus de chaque carotte sédimentaire à différentes profondeurs (0,5 m - 2,5 m - 5 m de la surface et à 1 m au-dessus du fond) à l'aide d'une bouteille Niskin. Les eaux de surface (rivière et mer) à l'aplomb des sédiments de surface, ont été prélevées avec des bouteilles FEP (Fluorinated Ethylene Propylene, Nalgène, 1 L), pré-lavées avec HNO_3 10 % par agitation pendant 24 h, puis rincées à l'eau ultra pure.

Toutes les eaux prélevées ont été filtrées sur des filtres seringue de 0,2 μm , nitrate de cellulose (Sartorius) préalablement lavés avec HNO_3 10 %, puis rincés à l'eau ultra pure pour éviter toute contamination. Les filtrats ont été stockés à 4°C à l'abri de la lumière dans différents flacons (Figure II-6) :

- Environ 4,5 mL ont été conservés, dans des tubes pour l'analyse des traceurs diagénétiques (SO_4^{2-} , NH_4^+ , HS^- et PO_4^{3-}) puis congelés à l'exception de HS^- et NH_4^+ ;
- 24 mL d'eaux filtrées sont destinés à l'analyse du carbone organique et inorganique dissous (COD/CID). Les eaux sont stockées dans des tubes en verre (24 mL, *Weathon*) préalablement lavés avec HCl 10 % pendant 24 h puis calcinés à 450 °C. Ces eaux sont stabilisées par 25 μL d'azoture de sodium (NaN_3) 1M (échantillons de la rade de Toulon) ou du chlorure de mercure (HgCl_2) (échantillons de la baie de St-Georges) pour limiter l'activité biologique.

- 6 mL d'eaux filtrées destinées à l'analyse des éléments traces métalliques par HR ICP-MS (stockés dans des tubes HDPE de 6 mL). Ces eaux sont acidifiées avec HNO₃ (25 µL, Suprapur, Merck) pour empêcher la précipitation des ETMM.

En parallèle des carottes sédimentaires dédiées à la découpe, une troisième carotte sédimentaire, dédiée au prélèvement de l'eau surnageante, est gardée verticalement et hermétiquement fermée pendant 24 h pour retrouver l'équilibre à l'interface sédiment/eau. L'eau surnageante est alors récupérée à l'aide d'un dispositif constitué de 6 seringues de 60 mL reliées à des tubes situés à 2, 5 et 15 cm en-dessus de l'interface sédiment/eau afin de prélever simultanément et minimiser les modifications susceptibles d'homogénéiser ces eaux (Figure II-5). Sur ces prélèvements, les mêmes procédures de filtration, de séparation et de conditionnement décrites ci-dessus pour les échantillons d'eau interstitielle ont été appliquées.

II.2. Analyses des échantillons

II.2.1. Analyses de la fraction solide

La fraction solide congelée à - 4 °C a été lyophilisée à l'IRSN (la Seyne sur mer - France) et à l'Université de Saint Esprit - Kaslik - USEK (Liban), puis tamisée à 2 mm et enfin broyée à l'aide d'un mortier agate ou un broyeur automatique avec un bol en tungstène (PM100, Retsch, billes en tungstène).

II.2.1.1. Granulométrie et minéralogie

Afin de déterminer la taille des particules sédimentaires des échantillons étudiés, des mesures ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre Laser (Malvern hydro 2000G) à l'université de Bordeaux, sur les échantillons préalablement tamisés à 2 mm.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées au CEREGE - Aix en Provence, sur un appareil X'Pert PRO de Panalytical, par Daniel Borschneck afin de déterminer les phases minérales. Ces analyses sont effectuées sur des échantillons de sédiments secs, tamisés à 2 mm et finement broyés. Ces échantillons sont choisis de façon à avoir une idée sur la

composition des sédiments dans les couches superficielles, les couches intermédiaires et celles en profondeur dans les deux sites d'étude (Annexe III.1-2 et Annexe IV.1-2). Les Figure II-7 et Figure II-8 montrent deux exemples de diffractogrammes obtenus aux stations D0 - baie de St-Georges et LAS1 - rade de Toulon montrant les types des minéraux présents.

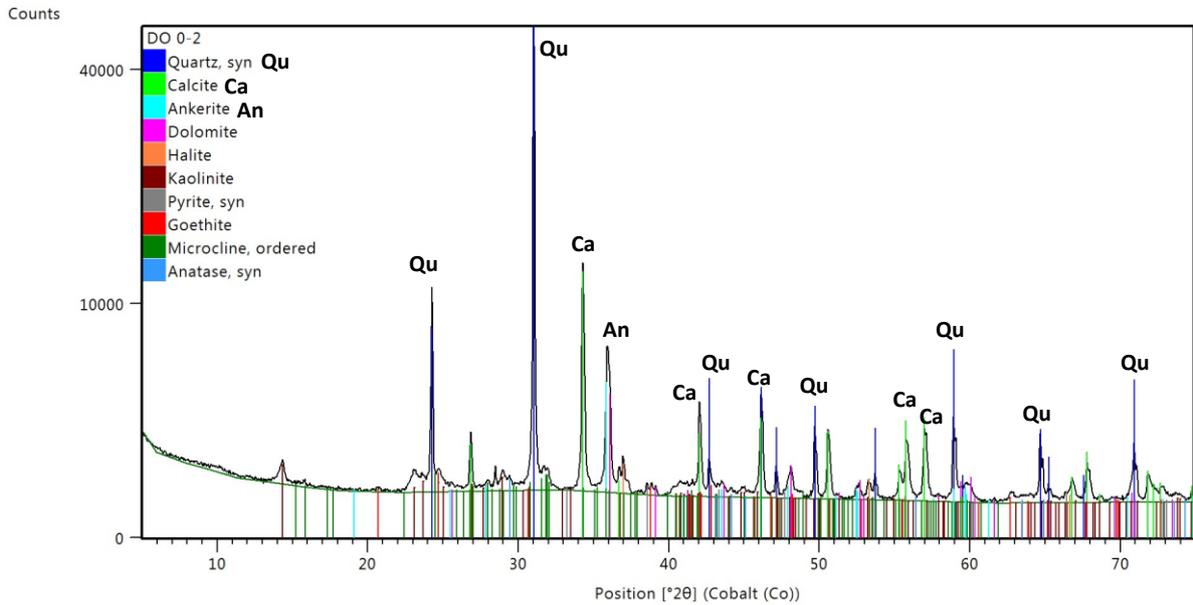


Figure II-7: Diffractogramme montrant les différentes phases dominantes dans la première couche de sédiments à la station D0 dans la baie de St-Georges.

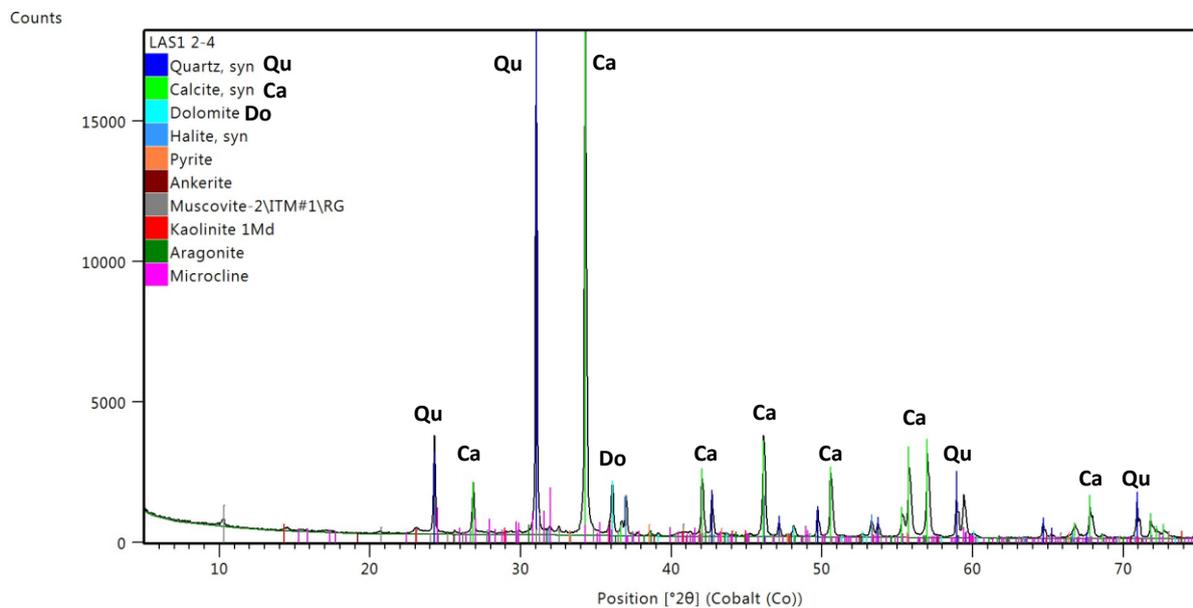


Figure II-8: Diffractogramme montrant les différentes phases dominantes dans la première couche de sédiment à la station LAS1 dans la rade de Toulon.

II.2.1.2. Analyses des éléments traces par ICP/MS

Sur 100 mg de sédiment, une attaque semi-totale (Rivera-Duarte and Flegal, 1997; Tessier et al., 2011) a été effectuée avec 10 mL d'eau régale (HNO_3 : HCl - 1 :3 - v/v, Trace Metal Grade, Fisher ou de l'acide bi-distillé) dans un réacteur en téflon soumis aux micro-ondes pendant 40 min (T max/ Pression max). Une fois minéralisé, l'échantillon est dilué avec de l'eau ultra pure du jour. L'attaque à l'eau régale permet de détruire toutes les phases porteuses des ETMM dans la matrice sédimentaire sauf la silice (Birch, 2017). Afin de vérifier l'efficacité de la minéralisation, des sédiments certifiés tels que le PACS 2 (Marine reference, National Research Council of Canada) et le LGC (River certified reference) ont été utilisés. Pour chaque série, un échantillon standard est préparé et analysé en suivant le même protocole. Les valeurs obtenues sur les standards certifiés et les valeurs recommandées sont présentées dans l'annexe II-1.

Après l'attaque acide, les échantillons ont été mesurés par High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - HR ICP-MS (Element 2 – Thermo Finnigan) au Ruđer Bošković Institute (RBI) à Zagreb - Croatie. Dans la torche, le plasma d'argon sert à atomiser, exciter et ioniser les éléments de l'échantillon à très hautes températures (6 000 à 8 000 K). Ensuite, le spectromètre de masse sépare les ions selon le rapport masse/charge. Après séparation, les ions sont détectés et comptés. L'ensemble des éléments analysés est ^{109}Ag , ^{27}Al , ^{75}As , ^{111}Cd , ^{59}Co , ^{52}Cr , ^{63}Cu , ^{56}Fe , ^{55}Mn , ^{95}Mo , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{85}Rb et ^{238}U . Les échantillons sont dilués dans l'eau acidifiée par 5% HNO_3 (Merck, suprapur) avec de l'indium ^{115}In utilisé comme étalon interne (peu présent dans les milieux naturels et convenable au rapport masse/charge des éléments pour les trois résolutions (Low-medium-high) de l'appareil). Pour limiter les effets de matrice, les échantillons minéralisés sont préalablement dilués 10 fois avec de l'eau ultra pure. Des échantillons de blanc ont été préparés et analysés en suivant le même protocole de minéralisation. Pour vérifier la justesse des résultats de l'étalonnage, des matériaux de référence CASS-5 (Nearshore seawater certified reference material, National Research Council of Canada - CNRC) et SLRS-5 (River water certified reference material - CNRC) sont analysés. Les valeurs de limite de détection sont présentées dans l'annexe II-2. La gamme de calibration s'étend de 0.1 ppb à 100 ppb.

II.2.1.2.1. Calcul de facteur d'enrichissement

Pour expliquer l'origine des ETMM dans les sédiments et montrer l'influence des activités anthropiques, le facteur d'enrichissement (FE) a été calculé en comparant les concentrations en ETMM au fond géochimique de la zone d'étude, en utilisant l'équation suivante :

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{X}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{Me}{X}\right)_{\text{fond géochimique}}}$$

Où X est l'aluminium. Sutherland (2000) a proposé un classement en cinq catégories :

- FE < 2 : absence à faible enrichissement ; origine crustale
- 2 < FE < 5 : enrichissement modéré
- 5 < FE < 20 : enrichissement significatif ; source non crustale
- 20 < FE < 40 : hautement enrichi
- FE > 40 : extrêmement enrichi

Pour le calcul de FE dans cette étude, nous utilisons le fond géochimique de la rade de Toulon calculé par Tessier (2012) pour les échantillons de Toulon et le fond géochimique d'une zone non polluée au nord du Liban « Akkar » calculé par Abi-ghanem (2008) pour les échantillons de Beyrouth. Bien que le calcul de facteur d'enrichissement à partir d'une attaque à l'eau régale est souvent utilisé, il faut toutefois rester vigilant lors de l'interprétation car l'extraction de l'élément référent peut ne pas être total.

II.2.1.2.2. Extractions sélectives

Le but des extractions sélectives est d'extraire les ETMM adsorbés/incorporés dans les différentes phases géochimiques porteuses des sédiments (Haese et al., 2000; Ho et al., 2012; Paul et al., 2009). Le protocole d'extraction utilisé est le même quel que soit l'extractant : environ 300 mg de sédiment tamisés et broyés ont été mis en contact avec 10 mL d'extractant dans des tubes en polypropylène de centrifugation (Corning^R, 15 mL). Après agitation par retournement pendant 24 h, ces tubes sont centrifugés (3 077 RCF, 15 min). Le surnageant récupéré est filtré sur des filtres seringues à 0,2 µm (nitrate de cellulose, Sartorius) et stocké

dans des flacons LDPE de 30 mL jusqu'à analyse. Parmi les nombreuses possibilités d'extractants possibles (Filgueiras et al. 2002), trois ont été utilisés l'ascorbate à pH=8,2, l'acide chlorhydrique (HCl) 1M et l'hydroxyde de sodium NaOH 0,1M pour les raisons suivantes :

Extraction avec l'ascorbate pH=8,2 - La solution d'extraction est préparée à partir d'un mélange d'hydrogencarbonate de sodium, de citrate de sodium et d'acide ascorbique. Le but est de libérer spécifiquement les éléments liés aux (oxy)hydroxydes de fer amorphe (Haese et al., 2000; Kostka and Luther, 1994).

Extraction acide HCl 1M - Le but de cette extraction est de dissoudre les (oxy)hydroxydes de Fe, les carbonates et les fractions échangeables (Paul et al., 2009).

Extraction alcaline NaOH 0,1M - Elle permet d'extraire la matière organique et autres éléments sous forme d'oxyanion (As, Al...) en compétition avec l'ion hydroxyde (Ho et al., 2012). L'extraction au NaOH est une vieille approche et elle permet d'extraire une bonne proportion de la matière organique, en particulier les substances humiques. L'étude de la distribution et la nature de la matière organique par une extraction NaOH suivie d'une approche par caractérisation à l'aide d'indices spectrofluorométriques récents, ne sont pas fréquentes. Cette méthode a été utilisée pour qu'on puisse comparer les résultats obtenus aux études antérieures faites dans la rade de Toulon.

Dans le cadre de ce travail, les extractions ont été faites de manière parallèle et non séquentielle pour des raisons analytiques et de comparaison aux travaux antérieurs. En effet, les concentrations attendues n'auraient pas permis une analyse correcte des résultats en mode séquentiel à cause des limites de détection et des contaminations consécutives possibles. Les extractions sélectives présentent des limites liées aux effets de la matrice ou de réadsorption (précipitation, complexation...) pendant l'extraction (Martin et al., 1987). Cependant, lorsque les extractions sélectives sont effectuées sur la même série d'échantillon, il est possible d'en déduire des informations sur le comportement des éléments et des phases porteuses concernées. L'application des extractions sélectives permet de déterminer la disponibilité chimique d'un élément et donc sa réactivité vis-à-vis des variations de conditions géochimiques du milieu. Des échantillons de blanc ont été préparés et analysés en suivant le même protocole. Afin de vérifier la performance de la mesure, un échantillon QC (UNEP

GEMS/Water PE Study No. 7) a été utilisé. Les éléments n'ayant pas eu un bon recouvrement avec les sédiments certifiés lors des extractions sélectives ont été écartés de la discussion. C'est le cas de Ag, dont les valeurs d'extraction ne sont pas correctes. À noter enfin que, la quantité d'élément extrait est alors ramenée en % par rapport à la quantité de l'élément extrait lors de la digestion quasi totale.

II.2.1.3. Analyse du carbone particulaire, du soufre total et de l'azote total

L'analyse du carbone organique particulaire (COP ; POC *en anglais*) et total (CT), du soufre total (ST) et de l'azote total (NT) est effectuée sur un analyseur Flash 2000 NC Soil Analyser (Thermo Scientific®). Un mélange de 3 mg des sédiments avec 1,5 mg d'oxyde de vanadium V₂O₅ est préparé dans des capsules en étain. Les teneurs en CT, ST et NT sont mesurées après oxydation catalytique (sous flux d'oxygène) à une température de 950 °C sous flux d'hélium/O₂ continu. Toutes les formes carbonées sont transformées en CO₂, les formes azotées en NO₂ et les formes soufrées en SO₂. Elles sont séparées par une colonne chromatographique puis détectées par un catharomètre. Un sol certifié (Soil reference material, *Thermo scientific*) est utilisé pour la calibration et la vérification de la justesse de l'appareil. Le COP est analysé à partir de 100 mg de sédiment tamisé et broyé décarbonaté par HCl 6 M à 75 °C sur une plaque chauffante. Le COP ainsi séparé des carbonates est mesuré dans les mêmes conditions que le CT mais à une température de 930 °C. La calibration utilisée couvre la gamme de 10 à 1110 µg de C, de 1 à 100 µg de N et de 1 à 100 µg de S. La limite de détection de carbone est de 0,2 µg, celle de l'azote est de 0,2 µg et celle du soufre est de 0,24 µg.

II.2.1.4. Analyse des teneurs en mercure

La teneur totale en mercure (HgT) a été mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CV-AAS) sur un analyseur de mercure AMA 254 (Altec). Les résultats sont indépendants de la matrice ce qui simplifie les procédures de calibration. De 5 à 10 mg de sédiments secs et tamisés à 2 mm sont déposés dans une cuvette, chauffés à 750 °C dans un premier four assurant la calcination de la matrice et libérant l'ensemble du mercure présent sous forme Hg⁰. Le Hg⁰ ainsi libéré est entraîné par un flux d'oxygène jusqu'à un piège d'or sur lequel il va s'amalguer. Le mercure ainsi accumulé est dissocié dans un deuxième

temps par un brusque chauffage du piège à 900 °C puis entraîné vers les cellules de détection toujours sous un flux d'oxygène où l'absorbance est enregistrée à une longueur d'onde de 235,7 nm. Les mesures sont validées au début et au cours des analyses par un standard certifié, le MESS-3 (91 ± 9 ppb). La limite de détection est de 0,05 ng de Hg.

II.2.2. Analyses des eaux

II.2.2.1. Eh et pH

Les mesures en oxygène dissous, des Eh et du pH ont été effectuées *in situ* sur les eaux de surface (rivière et mer) à l'aide d'une sonde CTD préalablement calibrée au laboratoire à l'aide d'étalons. Pour l'eau surnageante et à chaque cm dans la carotte de sédiment pré-percée, les mesures de pH et Eh ont été effectuées à l'aide d'une électrode de pH micropointe (diamètre de 5 mm, *Bioblock Scientific*) ayant une référence interne Ag/AgCl/KCl 3 M et des électrodes redox constituées d'une électrode de mesure de Pt couplée à une électrode de référence en Hg/Hg₂Cl₂/KCl 3M (*Radiometer Analytical*, $E_{ref} = 255$ mV/ENH, 25 °C). Les mesures d'Eh et de pH se font de haut en bas en perçant l'adhésif fermant chaque trou de prélèvement, et en rebouchant celui du niveau précédent, afin d'éviter la perte d'eau et l'introduction d'oxygène.

II.2.2.2. Analyses des traceurs diagénétiques

Les mesures des traceurs diagénétiques ont été faites par absorbance UV-Vis. Le spectrophotomètre utilisé est un modèle UV/Visible UV-1800 (Shimadzu), équipé d'une lampe tungstène et d'une lampe deutérium, permettant de couvrir des longueurs d'onde de 200 à 900 nm. Les analyses ont été effectuées dans des cuves en polystyrène (Fisherbrand) ayant un trajet optique de 1 cm. Grâce à la loi de Beer-Lambert, liant l'absorbance et la concentration, on peut estimer la valeur de la concentration d'une espèce après calibration.

Dosage des sulfates – D'après Metzger et al. 2007, Le principe se base sur la précipitation du sulfate de baryum qui est maintenu en suspension dans l'échantillon grâce à un tensioactif, le Tween 20® (Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate). Le réactif R_T, utilisé pour l'analyse, est préparé en dissolvant le chlorure de baryum BaCl₂ (Pro Analysis, Normapur) 0,4 M dans une solution de Tween 20® (Sigma - Aldrich). 40 µL de HCl 1 M et 200 µL du réactif R_T sont mélangés

avec 2 mL d'étalon ou d'échantillons dilués par 100. La turbidité du mélange est enregistrée à 650 nm immédiatement après le mélange. La gamme de mesure de cette méthode est de 0,05 mM à 1,00 mM de SO_4^{2-} .

Dosage d'ammonium – L'analyse de l'ammonium a été effectuée en utilisant le Kit Spectroquant® 1.14752 (Merck). Cette méthode est analogue à la procédure APHA 4500-NH3 et EPA 350/1 dont l'absorbance est enregistrée à 660 nm. Le principe se base sur la réaction de l'ammoniac avec un agent de chloration pour former la monochloramine. Celle-ci forme un dérivé bleu d'indophénol avec le thymol. En utilisant les réactifs du kit, 160 μL du réactif 1 (Hydroxyde de sodium) et une micro-cuillère du réactif 2 en poudre sont ajoutés aux échantillons dilués 4 fois, puis 2 gouttes du réactif 3 (nitroprussiate de sodium) sont ajoutées au mélange. La gamme de mesure de cette méthode est de 0,05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 5,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ équivalent de NH_4^+ .

Dosage des ortho-phosphates - D'après Murphy and Riley(1962), la méthode se base sur la réaction de l'ortho-phosphate avec un mélange de molybdate d'ammonium et de tartrate de potassium et d'antimoine à pH acide pour former l'acide phosphomolybdique qui est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphomolybdène. Aux échantillons dilués 4 fois, on ajoute 200 μL du mélange réactif. Le mélange réactif utilisé est composé de molybdate d'ammonium, d'acide sulfurique 2,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de tartrate d'antimoine et d'acide ascorbique formant un complexe bleu avec les phosphates. Après 5 min de temps de réaction, l'absorbance est mesurée à 885 nm. La gamme de mesure de cette méthode est de 0,1 μM à 100 μM équivalent de PO_4^{3-} .

Dosage des sulfures - L'analyse des sulfures dissous (ΣHS^-) a été effectuée en utilisant le kit de dosage Spectroquant® 1.14779 (Merck) selon la méthode EPA 372.6. Les sulfures (piégés sous forme de ZnS) réagissent avec le diméthylp-phénylènediamine pour produire le bleu de méthylène en présence de l'ion ferrique. Les sulfures dissous dans l'eau interstitielle doivent être piégés sous forme de sulfure de Zn grâce à une solution de piégeage de gélatine, de chloroforme 5% et de ZnCl_2 pré-purgée à N_2 . Juste après l'extraction, 1 mL d'échantillon est piégé dans 0,5 mL de la solution de piégeage. L'absorbance est mesurée à 625 nm avec un trajet optique de 1 cm. La gamme de mesure de cette méthode est de 5 μM à 1 000 μM équivalent de ΣHS^- .

II.2.2.3. Analyses du carbone organique dissous : COD

Les deux principales formes de carbone dans l'eau sont le carbone inorganique dissous (CID) et le carbone organique dissous (COD). L'analyse de ces deux formes de carbone est effectuée sur un TOC-V mètre équipé d'un module ASI-5000A (Shimadzu).

Le COD (carbone présent dans une structure ou une molécule organique) est mesuré par la méthode NPOC (Non Purgable Organic Carbon). L'échantillon est préalablement acidifié avec HCl 2 M (Pro Analysis, Fisher) puis dégazé 3 min sous flux d'oxygène, pour éliminer les carbonates et finalement injecté dans le réacteur. Ce dernier est chauffé à 680 °C et contient un catalyseur d'oxydation (billes d'alumine recouvertes de platine) sous flux d'oxygène où le carbone organique est oxydé en CO₂. Le flux continu d'oxygène (débit de 150 mL.min⁻¹) entraîne le CO₂ formé vers le détecteur infrarouge. Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir d'hydrogénophthalate de potassium (0 à 50 mgc.L⁻¹). Avant et après chaque série d'analyses, un échantillon de référence Super 05 (Environnement Canada) est ajouté dans la séquence pour vérifier la justesse analytique. Dans le cas des extractions avec NaOH 0,1 M, l'échantillon est préalablement dilué 5 fois avec de l'eau ultra pure pour éviter d'éventuelles précipitations lors de l'acidification par l'appareil. La limite de détection après calibration est de 0,2 mgc.L⁻¹.

II.2.2.4. Analyses par ICP/MS

L'analyse des concentrations en éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) dans les eaux (colonne d'eau (CE), eaux surnageantes (ES) et eaux interstitielles (EI)) ont été réalisées par HR ICP-MS (Element 2 – Thermo Finnigan) au Ruđer Bošković Institute (RBI) à Zagreb – Croatie. En suivant le même protocole que celui des minéralisats (section II.2.1.2), le même ensemble d'éléments a été analysés (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb et U). Toutefois, l'Ag à cause de sa faible concentration et le Cd à cause de problèmes d'interférence avec le Mo ne seront pas présentés. Les échantillons d'eaux (CE/ES/EI) sont dilués 10 fois afin de réduire l'effet de matrice lié aux sels présents dans l'eau de mer. La gamme de calibration est de 0.1 ppb à 10 ppb.

II.2.3. Spectrophotométrie UV/Vis et Fluorescence 3D

Les mesures de spectre d'absorbance UV/Vis et de fluorescence ont été effectuées sur les échantillons de la colonne d'eau, des eaux surnageantes, des eaux interstitielles et sur les extractions par NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A partir de ces spectres, des informations sur le caractère aromatique, les propriétés fluorescentes des matières organiques et leur degré d'humification sont obtenues (Burdige et al., 2004; Stedmon et al., 2003).

Les spectres d'absorbance UV/Vis des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800 (Shimadzu) à double faisceau avec une précision et un incrément de 0,1 nm. L'absorbance a été mesurée de 200 nm à 900 nm à l'aide de cuve en quartz de 1 cm de trajet optique pour les colonnes d'eaux, les eaux surnageantes et après dilution (avec de l'eau ultra pure) par 5 pour les eaux interstitielles et par 20 pour les échantillons de la MO extraite. Après retour à température ambiante, et à l'aide des absorbances préalablement mesurées, les échantillons ont été dilués afin d'avoir une absorbance < 0,3 à 254 nm pour éviter l'effet d'écran lors de la mesure des propriétés de fluorescence.

Les mesures de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre Hitachi F4500 équipé d'une source lumineuse Xénon 450 W. La spectroscopie de fluorescence permet de suivre la dynamique de la matière organique dissoute (Stedmon and Bro, 2008). Les échantillons ont été mesurés dans une cuve en quartz suprasil ayant un trajet optique de 1 cm. Une matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) est générée sur une gamme de longueurs d'onde d'excitation (Ex) allant de 200 à 600 nm et de 200 à 800 nm pour l'émission (Em) par pas de 5 nm, avec une largeur de fente de 10 nm, une vitesse de balayage de 2 400 nm.min⁻¹, un temps de réponse de 0,1 s et une tension de photomultiplicateur (PMT) de 700 V. Le traitement de ces matrices a été réalisé par l'algorithme Canonical Polyadic/PARALLEL FACTor (CP/PARAFAC) proposé par Stedmon and Bro (2008). CP/PARAFAC est un algorithme qui permet de séparer, quantifier et caractériser des composants fluorescents présents dans une solution et de déterminer leur contribution relative de fluorescence dans les échantillons (Stedmon et al., 2003). Avant la décomposition des signaux de fluorescence, les diffusions Rayleigh et Raman ont été retirés de l'ensemble de données à l'aide de la méthode décrite dans Zepp, Sheldon, and Moran (2004) avec une coupure à 20 nm. Tous les résultats ont été normalisés en unités Raman (Determann et al., 1994; Huguet et al., 2009),

en utilisant la surface du pic de diffusion Raman d'eau pure (Cellule mQ scellée, Perkin Elmer) mesurée le jour même à une excitation de 350 nm dans les mêmes conditions optiques. La décomposition CP/PARAFAC a été effectuée sur plusieurs ensembles de données représentant les différents compartiments pour ne pas perdre d'informations tout en gardant la capacité de comparer les échantillons entre eux. Chaque ensemble des données sera composé des MEEFs des échantillons d'eau et des sédiments extraits par NaOH 0,1 M. Le nombre correct de composants nécessaires pour modéliser l'ensemble de données est défini dans ce travail en évaluant le Core Consistency Diagnostic (CORCONDIA). Le CORCONDIA permet d'évaluer le degré de surdiagonalité, correspondant au risque de surreprésentation, pour une série de modèles avec un nombre progressivement croissant des composants (Bro and Kiers, 2003). Le nombre approprié, ou optimum, de composants a été déterminé en prenant le modèle présentant le nombre le plus élevé de composants avec un de CORCONDIA > 60 % (Mounier et al., 2017; Zhao, 2011). Pour identifier les fluorophores obtenus à partir de CP/PARAFAC, le couple Ex/Em du pic de maximum d'intensité a été comparé à d'autres études (Coble, 1996; Murphy et al., 2008; Stedmon et al., 2003; Yan et al., 2018) et à Open Source Database for Comparing Fluorescence Spectra (open fluor).

À l'aide de ces techniques spectroscopiques, il est également possible de calculer les indices de fluorescence comme l'indice de fluorescence (FI) (McKnight et al., 2001), l'indice de contribution autochtone (BIX) (Huguet et al. 2009), l'indice d'humification (HIX) (Huguet et al. 2009; Zsolnay et al. 1998) et le SUVA₂₅₄ (Weishaar et al., 2003) à partir du spectre d'absorbance. Ces indices donnent des informations sur la dynamique, la structure aromatique, les propriétés de fluorescence des MODC et MODF ainsi que leur degré d'humification (Burdige et al., 2004; Dang et al., 2014a; Hur et al., 2014; Stedmon et al., 2003).

À partir des spectres d'absorbance, l'absorbance spécifique dans les ultraviolets à 254 nm (SUVA₂₅₄, en L mg.C⁻¹ m⁻¹) est un indicateur de caractère aromatique de la matière organique car les liaisons conjuguées dominant l'absorbance à cette longueur d'onde (254 nm) (Weishaar et al., 2003). Elle a été calculée en divisant l'absorbance à 254 nm, pour un trajet optique de 1 cm, par la concentration de COD (mg.L⁻¹) (Chen and Hur, 2015; Hur and Schlautman, 2003; Liu et al., 2019; Weishaar et al., 2003). D'après Weishaar et al. 2003, une valeur élevée de SUVA est associée à un caractère plus aromatique. Dans cette étude, on considère que pour une valeur de SUVA₂₅₄ > 2, la MO a un caractère aromatique significatif.

Trois indices de fluorescence ont été calculés pour étudier la dynamique de la MODF dans ce travail : l'indice de fluorescence (FI), l'indice d'humification (HIX) et l'indice de contribution autochtone (BIX) (Huguet et al., 2009; McKnight et al., 2001; Pitta et al., 2017; Yan et al., 2018). Plusieurs études ont utilisé ces indices et ont également discuté leurs valeurs (He et al., 2016; Jiang et al., 2018; Sierra et al., 2001), dans les eaux de surface polluées (McKnight et al., 2001; Huguet et al., 2009) et les eaux interstitielles (He et al., 2016; Burdige et al., 2004). Le détail des calculs est décrit par les équations 26, 27 et 28 suivantes :

$$FI = \frac{I(Em=450\text{ nm}, Ex=370\text{ nm})}{I(Em=500\text{ nm}, Ex=370\text{ nm})} \quad (\text{équation 26})$$

$$HIX = \frac{\text{Surface}(Em=435-480\text{ nm}, Ex=254\text{ nm})}{\text{Surface}(Em=300-345\text{ nm}, Ex=254\text{ nm})} \quad (\text{équation 27})$$

$$BIX = \frac{I(Em=380\text{ nm}, Ex=310\text{ nm})}{I(Em=430\text{ nm}, Ex=310\text{ nm})} \quad (\text{équation 28})$$

L'indice FI (équation 26) est le rapport de fluorescence à la longueur d'onde d'émission de 450 nm à 500 nm et à la longueur d'onde d'excitation de 370 nm (McKnight et al., 2001). Il est calculé pour différencier la MODF terrestre de la MODF microbienne, en particulier identifier la source des MODF ($FI \leq 1,4$ pour les sources terrestres et $FI \geq 1,9$ pour les sources aquatiques et microbiennes). Cet indice (FI) évalue l'origine des substances humiques pour les échantillons d'eau (marines ou estuariennes) où la matière organique peut avoir plusieurs sources (Huguet et al., 2009).

L'indice d'humification HIX (équation 27) est basé sur le rapport de deux bandes d'émission. Cet indice est relié aux composés aromatiques complexes de forte masse moléculaire et de grande maturation présents dans la MODF (Huguet et al. 2009; Zsolnay et al. 1998). Des valeurs élevées de HIX (> 16) indiquent que la MODF est fortement humifiée et qu'il existe une contribution terrestre importante. Par contre, des valeurs faibles (< 4) indiquent une source autochtone de la MODF.

L'indice biologique BIX (équation 28) est le rapport de fluorescence à la longueur d'onde d'émission de 380 nm à 430 nm et à la longueur d'onde d'excitation de 310 nm (Huguet et al., 2009). Les faibles valeurs de BIX (0,6 à 0,7) pourraient être liées à une faible production biologique de la MODF. Cependant, des valeurs élevées de BIX (supérieures à 1) suggèrent que l'origine de la MODF est de type bactérien (Huguet et al., 2009).

Chapitre III - Étude de la contamination et des apports en ETMM dans la baie de St-Georges - Liban

III.1. Les métaux traces de la rivière Beyrouth à la baie de St-Georges

L'étude de la contribution de la rivière Beyrouth et son possible impact sur la baie de St-Georges n'ont pas encore fait l'objet de travaux détaillés. Pourtant la rivière Beyrouth transporte des eaux usées et des effluents industriels non traités directement vers la zone côtière tels que les effluents des tanneries, des usines de traitement de produits alimentaires, des papeteries et des textiles, de la production de peinture et du traitement de métaux. Pour cela, les objectifs de cette section sont : 1) évaluer l'état de contamination de la rivière Beyrouth et sa possible contribution à la contamination de la baie ; 2) étudier la distribution spatiale de certains ETMM de la source vers la baie. Pour cela, les analyses des eaux et des sédiments de surface le long d'un transect terre-mer ont été effectués.

III.1.1. Résultats des analyses du transect rivière Beyrouth - Baie St-Georges

III.1.1.1. Caractéristiques géochimiques des sédiments

Le Tableau III-1 présente les résultats de la granulométrie pour les sédiments fluviaux (B_00 à B_03) et les sédiments marins superficiels (B_04 à B_13). Le long du transect fluvial (B_00 à B_03). Ces résultats montrent que la taille prédominante des fractions solides est celle comprise entre 200 et 2 000 μm , à l'exception de la stations B_03, où la fraction majoritaire est comprise entre 4 et 60 μm .

Tableau III-1: Pourcentage de la taille des particules (en μm) dans les sédiments superficiels dans la baie de St-Georges.

Site	0-4	4-20	20-60	60-200	200-2000
B_00	4	7	4	4	80
B_01	1	1	1	3	93
B_02	4	7	8	21	60
B_03	12	42	34	8	3
B_04	2	4	4	33	56
B_06	13	30	36	18	2
B_08	12	28	31	28	2
B_10	7	15	27	50	1
B_12	17	37	36	8	1

Les fractions prédominantes à la station B_04 (exutoire de la rivière Beyrouth) sont celles supérieures à 60 µm. A partir de B_06, on s'éloigne de l'exutoire de la rivière et la fraction < 60 µm prédomine dans les sédiments superficiels, à l'exception du B_10 (en face des effluents industriels), où la fraction entre 60 - 200 µm prédomine. Le pourcentage de la fraction grossière diminue régulièrement de la rivière vers le large en raison du transport en mer de particules fines (Figure III-1).

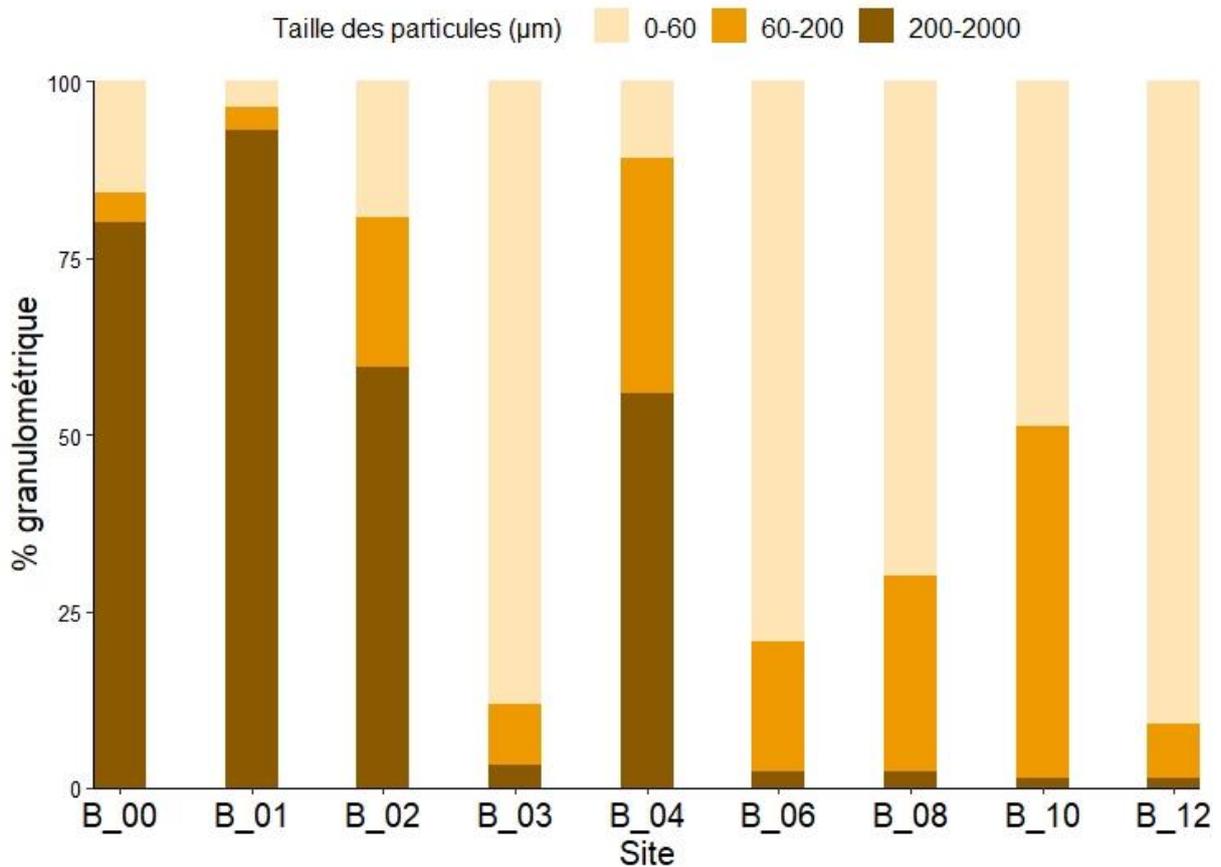


Figure III-1: Distribution de la taille des grains des sédiments superficiels étudiés le long du transect dans la baie de St-Georges.

Le Tableau III-2 représente les phases minérales majoritaires dans les sédiments en fonction de leur importance dans le diffractogramme. Les sédiments fluviaux étudiés (B_00 à B_03) et les sédiments marins (B_04 à B_12) semblent dominés, d'après les diffractogrammes effectués par le quartz et la calcite (Tableau III-2). Ils présentent également différents niveaux d'ankérite, de pyrite, d'halite, de gypse, de goethite et de dolomite (Annexe III.1-1, Annexe III.1-2). Pour B_03, où la granulométrie présente une prédominance de la fraction fine, le diffractogramme montre que le gypse est présent significativement, alors que ce minéral n'apparaît pas dans les autres stations (Annexe III.1-2). De la même manière, il est observé

une forte occurrence de la goethite à la station B_00 et dans une moindre mesure dans B_01 et B_02.

Tableau III-2: Phases minérales majoritaires (une couleur par phase) dans les sédiments en fonction de leur importance dans le diffractogramme (le rang).

Site/ Rang	B_00	B_01	B_02	B_03	B_04	B_06	B_08	B_10	B_12
1	Goethite	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz
2	Quartz	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite
3	Calcite	Goethite	Goethite	Gypse	Halite	Ankérite	Dolomite	Halite	Halite
4	Kaolinite	Kaolinite	Kaolinite	Ankérite	Goethite	Dolomite	Halite	Gypse	Dolomite

Le pourcentage de COP, ST, Al et Fe dans les sédiments superficiels du transect sont présentés dans la Figure III-2 (A à D). Sur la partie fluviale du transect (de B_00 à B_03), B_03 présente une teneur en COP légèrement plus élevée (0,32 %) par rapport aux autres stations fluviales. La station B_06 montre un pourcentage de COP élevé (1,10 %) par rapport à l'ensemble des valeurs du transect. Les pourcentages de COP tendent à augmenter de la rivière en direction vers l'extérieur de la baie (B_13 : 0,5 %).

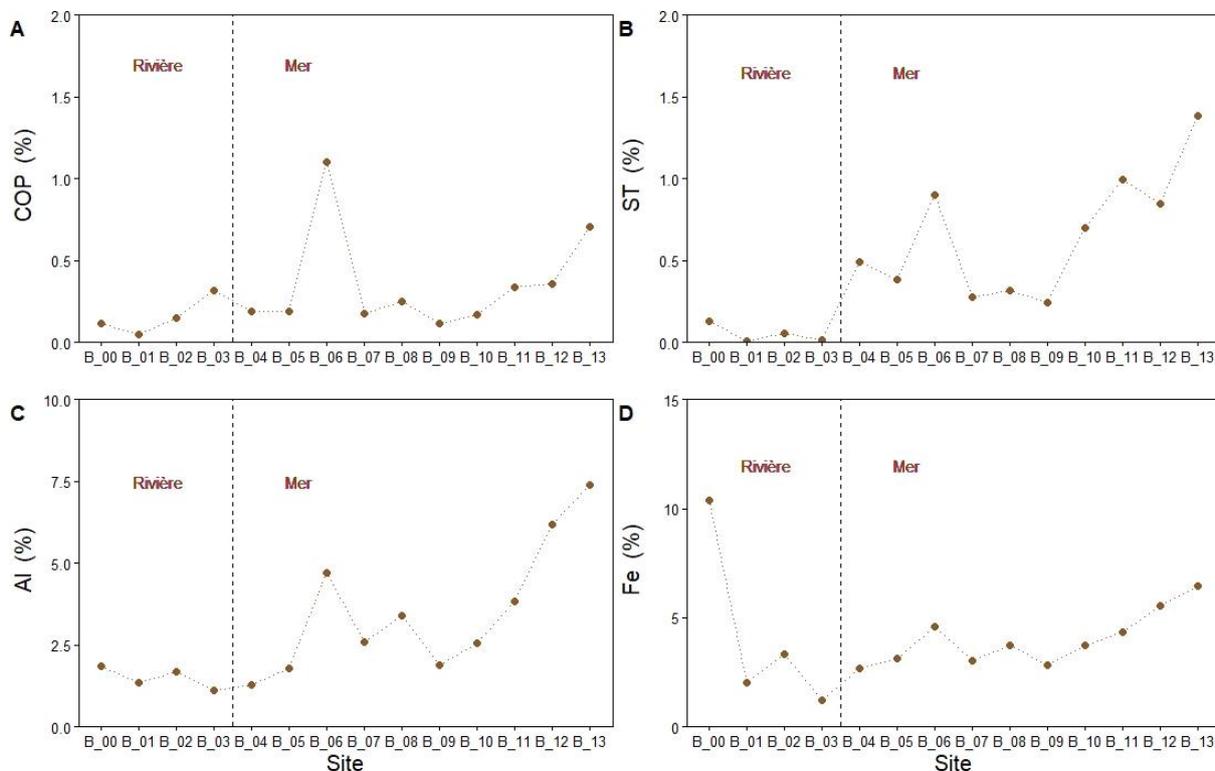


Figure III-2: Teneurs de COP, ST, Al et Fe le long de transect (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges.

De même, les pourcentages de ST et d'Al tendent à augmenter de la rivière vers l'extérieur de la baie (ST de 0,01 % à 1,38 % et Al de 1,12 % à 7,38 %). La station B_06 se distingue de nouveau avec des teneurs en ST (0,90 %) et Al (4,72 %) élevée par rapport aux stations voisines. Les teneurs en Fe ont tendance à augmenter en sortant de la baie, à l'exception de B_00, qui présente un pourcentage de Fe élevé (10,41 %) (Figure III-2, D). Ainsi à l'exception de la station B_06, pour les paramètres mesurés COP, ST, Al et Fe, on observe une augmentation globale de la rivière vers l'extérieur de la Baie de St Georges. Cette augmentation est accompagnée d'un changement de la répartition entre les particules grossières prédominantes en milieu fluvial, et les particules fines prédominantes en milieu marin. Cette relation entre particules fines et teneurs en Al, COP et Fe est régulièrement observée (Birch, 2018; Zhang et al., 2014).

III.1.1.2. Teneurs en ETMM dans les sédiments

Les teneurs en ETMM dans les sédiments superficiels du transect sont présentées dans la Figure III-3 (A à J). La teneur en Mn est de $730 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour B_00, puis fluctue autour de la valeur $290 \pm 90 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour l'ensemble des stations du transect, avec une légère baisse dans la zone estuarienne (B_03 et B_04). Pour Cr, les valeurs décroissent légèrement de B_00 à B_03, puis augmentent régulièrement de B_04 à B_13 avec un pic à B_06 ($\sim 120 \mu\text{g.g}^{-1}$). La station B_00 présente une teneur en Co de $27 \mu\text{g.g}^{-1}$, ensuite, les valeurs décroissent jusqu'à l'embouchure (B_03) (Figure III-3, C). Une fois en milieu marin, la teneur sédimentaire en Co augmente, comme pour le Cr, avec un maximum de teneur en B_06 ($20 \mu\text{g.g}^{-1}$). Un comportement similaire est observé pour le Ni, avec une teneur de $51 \mu\text{g.g}^{-1}$ en B_00, puis une teneur constante dans les sédiments fluviaux ($\sim 25 \mu\text{g.g}^{-1}$) jusqu'à B_05, et une augmentation avec l'éloignement de la côte. La station B_06 présente une teneur élevée en Ni ($\sim 57 \mu\text{g.g}^{-1}$). L'argent dans les sédiments fluviaux montre une teneur de $0,2 \pm 0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($n = 4$), et augmente dans les sédiments marins ($0,8 \pm 0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$, $n = 10$). La station B_06 présente une teneur élevée en Ag ($0,8 \mu\text{g.g}^{-1}$), mais une teneur encore plus élevée est mesurée à B_11 ($1,7 \mu\text{g.g}^{-1}$). Pour le Cu, on observe une augmentation régulière de la source vers l'extérieur de la baie. Comme dans le cas de Ag, Cu présente deux valeurs élevées en B_06 ($50 \mu\text{g.g}^{-1}$) et en B_11 ($77 \mu\text{g.g}^{-1}$) qui se superposent à la tendance observée. Pour As, la station B_00 montre une teneur de $15 \mu\text{g.g}^{-1}$ et la station B_02 une teneur de $9 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les deux stations fluviales

restantes (B_01 et B_03) présentent de faibles teneurs. Puis, la teneur en arsenic augmente régulièrement dans le transect marin, avec une diminution à B_09.

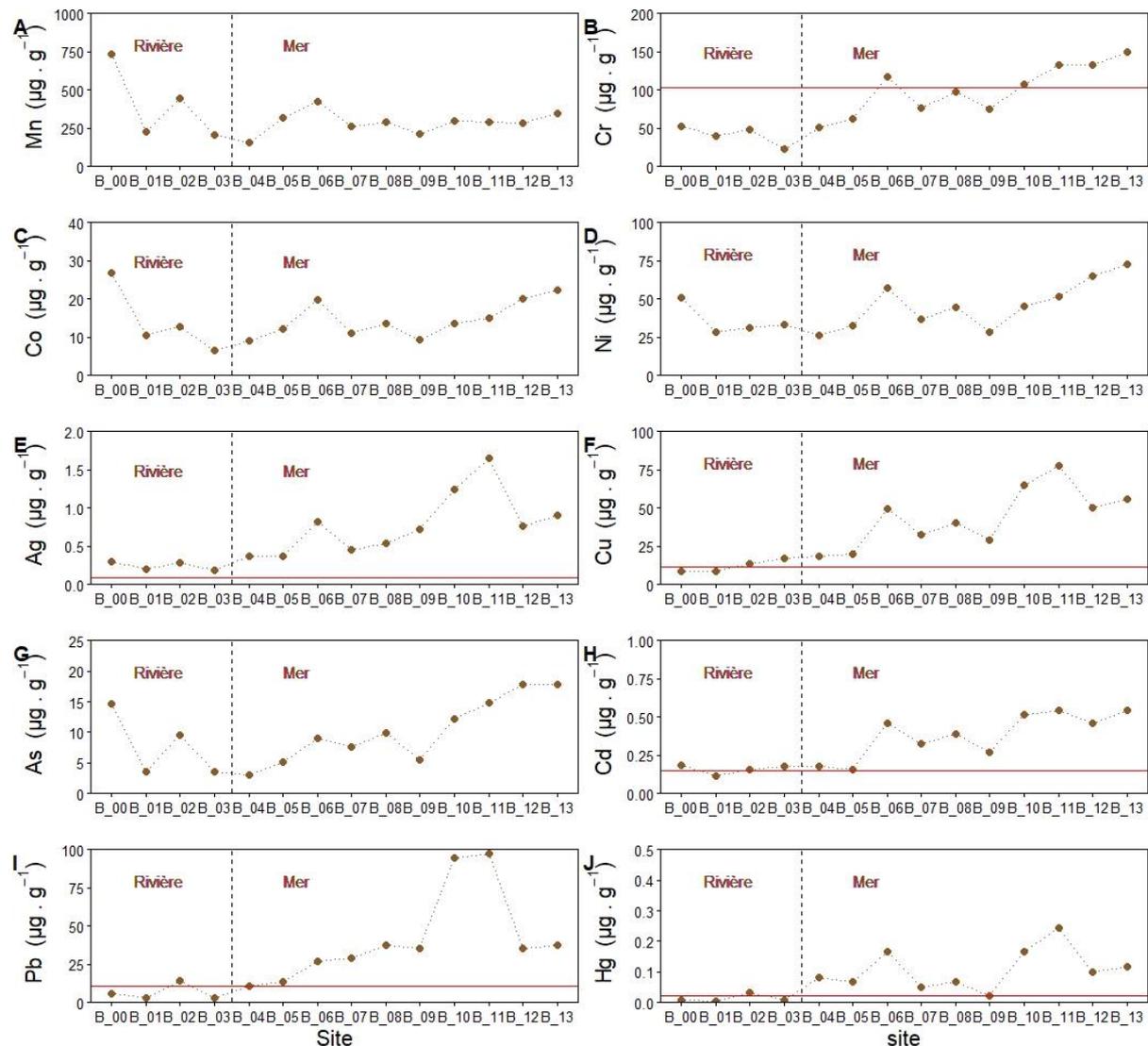


Figure III-3: Teneurs sédimentaires de Mn, Cr, Co, Ni, Ag, Cu, As, Cd, Pb et Hg le long des transects (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges. La ligne rouge indique la valeur du fond géochimique selon Akkar (2008) quand elle existe.

Le comportement de Cd est similaire à celui d'Ag avec des valeurs faibles et constantes en rivière ($0,16 \pm 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et une augmentation des teneurs dans le transect marin. A noter que Ag^+ et Cd^{2+} sont isoélectriques et forment des chlorocomplexes stables. Cd ne présente pas de zones de concentrations élevées distinctes mais montre plutôt une augmentation régulière à partir de B_06. La teneur en Pb dans les sédiments de la rivière est $< 15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, et croît régulièrement en mer jusqu'à $37 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, avec une zone montrant de très fortes teneurs en B_10 et B_11 ($\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Enfin, Hg présente des teneurs faibles autour de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

dans le domaine fluvial, et des valeurs un peu plus élevées dans les sédiments marins côtiers, avec deux zones montrant des teneurs élevées en B_06 et B_10 ($0,17 \mu\text{g.g}^{-1}$) et B_11 ($0,24 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Figure III-3, J).

En résumé, les teneurs en Cr, Ag, Cu, Cd, Pb et Hg dans les sédiments fluviaux aux quatre stations (B_00, B_01, B_02 et B_03) sont faibles comparées aux teneurs dans les sédiments marins (Figure III-3, B, E, F, H, I et J). Les éléments Cr, Co, Ni, As et Cd présentent une tendance à augmenter de la rivière vers l'extérieur de la baie. Le long de la rivière, les stations B_00 et B_02 montrent des anomalies par rapport aux stations environnantes (Figure III-3). Les trois stations (B_06, B_10 et B_11) présentent un comportement différent par rapport aux autres stations marines.

Plusieurs études (Birch, 2020; Evans et al., 2003; Goldberg et al., 1979) ont normalisé les teneurs en éléments par rapport à celle de l'Al afin de tenir compte de l'effet de taille des particules. Dans ce travail, la normalisation à l'Al a été choisie afin de pouvoir comparer avec d'autres études (particulièrement sur la rade de Toulon) bien que la minéralisation ait été faite avec de l'eau régale. Ce protocole de digestion n'élimine pas totalement la fraction siliceuse (Borghesi et al., 2016; Peña-Icart et al., 2011), et pour cela le recouvrement de l'Al n'est pas total (> 70 %). En tenant compte de cela, lors des interprétations qui suivent, les teneurs en ETMM et les facteurs d'enrichissement sont normalisés par rapport à la teneur en Al en supposant que le pourcentage d'Al manquant est similaire pour tous les échantillons entraînant une légère surévaluation des teneurs normalisées.

Les éléments traces normalisés aux teneurs en Al dans les sédiments superficiels le long du transect fluvial et marin sont présentés à la Figure III-4. Sur la partie fluviale du transect, un rapport élevé est observé pour le Co/Al et le Mn/Al à B_00 par rapport aux autres stations. Ces rapports diminuent par la suite de la même manière le long du transect. Après la normalisation, B_02 montre toujours une valeur plus élevée pour le Pb/Al, le Hg/Al et l'As/Al par rapport à B_01 et B_03. Ni/Al et Cd/Al présentent quant à eux une valeur élevée en B_03.

Sur la partie marine du transect, B_04 (face à l'exutoire de la rivière Beyrouth) présente un rapport élevé de Hg/Al et Ag/Al (Figure III-4) par rapport aux autres stations. La normalisation par Al fait ressortir les stations B_10 et B_11 qui montrent un rapport le plus élevé de Ag/Al, Cr/Al, Cu/Al, As/Al, Cd/Al, Pb/Al et Hg/Al par rapport aux autres stations.

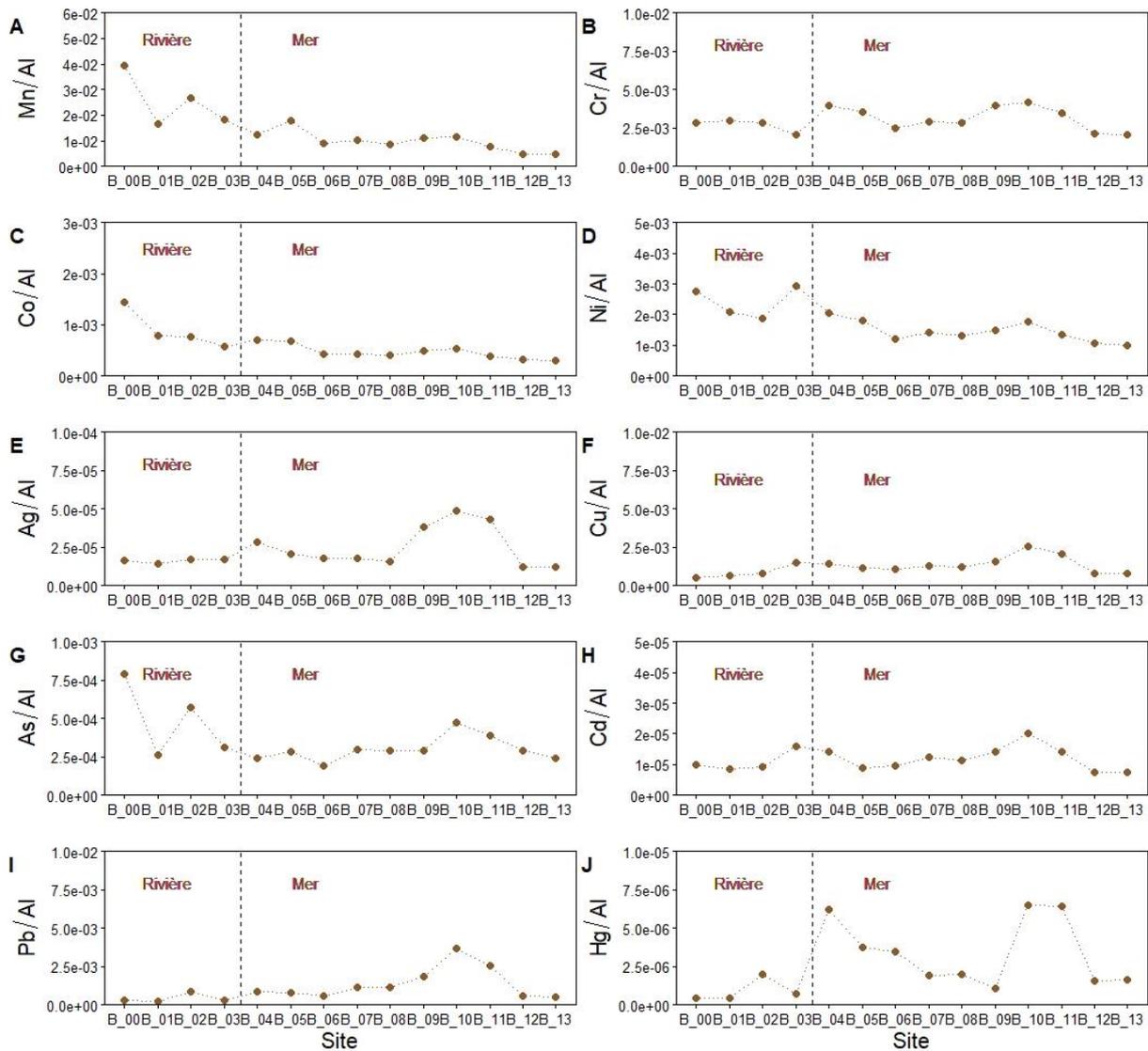


Figure III-4: Normalisation des ETMM par rapport aux teneurs en Al.

Les valeurs de facteur d'enrichissement calculées par rapport à la référence Akkar (2008), comme décrit dans le Chapitre II - section II.2.1.2.1, sont présentés dans l'Annexe III.1-3. L'Ag, Cu, Cd, Pb et Hg montrent un enrichissement modéré à important. L'Ag montre des valeurs de FE variant entre 3 et 14 pour toutes les stations. Pour le Cd et le Cu, le facteur d'enrichissement observé de B_03 à B_11 est > 2. Le FE de Pb est supérieur à 2 de B_07 à B_11. Le FE de Hg sont supérieurs à 2 aux points B_04 à B_06, B_10 et B_11 (Annexe III.1-3). Ces valeurs de FE obtenues sont concomitantes à l'augmentation des teneurs en ETMM dans les sédiments marins et l'évolution du ratio ETMM/Al.

En conclusion, toutes les stations présentent un enrichissement modéré à important en Ag tout le long du transect et un enrichissement modéré pour le reste des éléments. Ces résultats

montrent que les stations B_10 et B_11 présentent des teneurs normalisées à l'Al nettement différentes des autres stations du transect marin. Résultats des Extractions sélectives

Pour étudier la distribution des ETMM sur les différentes phases porteuses et leur possible biodisponibilité (Leyleiter et al 2005), des extractions sélectives sont appliquées sur les sédiments et leurs résultats sont présentés à la Figure III-5. Le premier graphe présente le pourcentage d'extraction à l'ascorbate par rapport à la teneur totale (Figure III-5, A), le second graphe montre le pourcentage d'extraction à HCl (Figure III-5, B) et le troisième le pourcentage d'extraction à NaOH (Figure III-5, C). Pour chaque élément (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni et Pb), les extractions pour différentes stations sont représentées par des barres de plus en plus sombres de B_00 (gris très clair) à B_13 (noir).

L'ordre croissant d'extraction des ETMM avec la solution d'ascorbate est le suivant : $Cu \sim Ag < Cd \sim Cr < Pb \sim Ni < Co \sim As$ (Figure III-5, A). L'extraction à l'ascorbate permet d'extraire les phases faiblement réductrices comme les (oxy)hydroxydes de Fe amorphe. Sur la partie fluviale du transect, l'arsenic est plus extrait avec la solution d'ascorbate à B_03 (proche de l'exutoire), indiquant plus d'As associé à $Fe(OH)_3$ amorphe. Le Co_{Asc} est fortement extrait de B_00 (12 %) à B_02 (22 %). Le Co_{Asc} est également remarquable autour de la station B_06 (15 %) et B_12 (11 %). Sur la partie marine du transect, l'As et le Co sont extraits (> 10 %) de B_04 à B_13. L'Ag, Cr, Cu et Cd sont aussi extraits avec la solution d'ascorbate mais dans une moindre mesure (< 5 %), cependant l'extraction à B_03 est toujours plus importante pour chaque élément.

L'extraction à l'acide des éléments étudiés est présentée dans la Figure III-5, B. Les valeurs de Ag_{HCl} ne sont présentées que pour B_00, B_01, B_02, B_05 et B_09 en raison d'un problème technique lors de la mesure pour les autres stations. Le Pb_{HCl} , le Cu_{HCl} , le Cd_{HCl} et le Co_{HCl} sont les plus extraits (> 50 %). Le long du transect fluvial (de B_00 à B_03), le pourcentage d'extraction avec la solution d'acide augmente puis il se stabilise le long du transect marin (Figure III-5, B). A la station B_03, on observe toutefois, un pourcentage d'extraction plus élevé pour Ag_{HCl} , As_{HCl} , Co_{HCl} , Cr_{HCl} , et Ni_{HCl} par rapport aux autres stations. La fraction extraite par HCl est associée aux carbonates, aux AVS, aux hydroxydes de Fe et de Mn et à une partie de la matière organique + apatites (Clark et al., 2000; Larrose et al., 2010; Tessier et al., 1979).

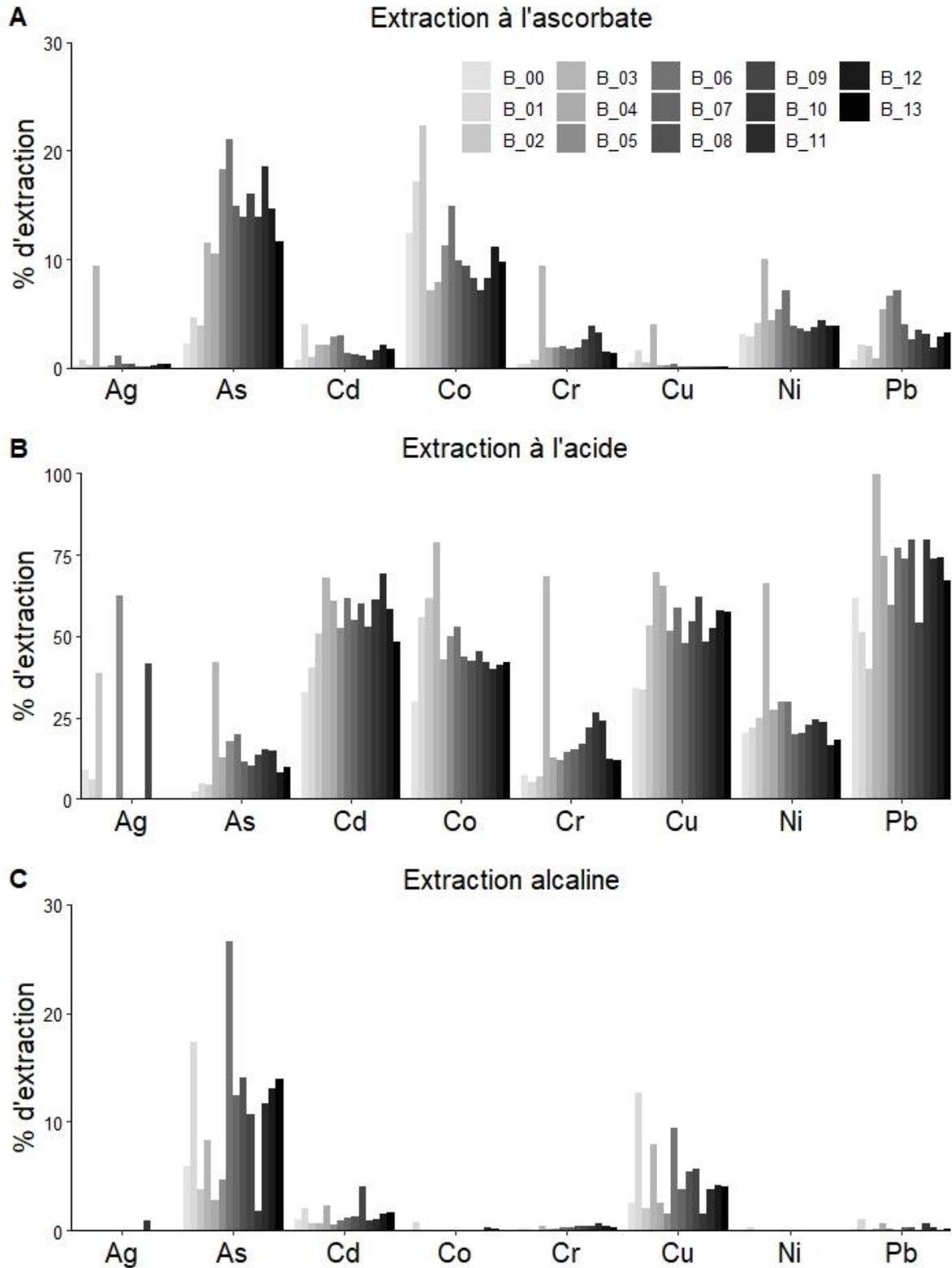


Figure III-5: Pourcentage d'extractions sélectives (ascorbate, acide et alcaline) dans les sédiments superficiels le long du transect (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges - Liban.

Les pourcentages d'extraction avec NaOH sont présentés dans la Figure III-5, C. Les éléments As et Cu sont les éléments les plus extraits avec la solution alcaline NaOH 0.1 M. Ces deux

éléments présentent des variations de taux d'extraction semblables le long du transect mais avec des taux d'extraction différents (Figure III-5, C). L' As_{NaOH} et le Cu_{NaOH} sont principalement extraits aux deux stations B_01 (échantillonnés le long de la rivière, respectivement 17 % et 12 %) et B_06 (échantillonnés devant l'estuaire de la rivière Beyrouth et la décharge des déchets solides, respectivement 26 % et 9 %). L'extraction d' As_{NaOH} et de Cu_{NaOH} est relativement plus faible aux stations B_02, B_04, B_05 et B_10. Le Cd est légèrement extrait avec la solution alcaline.

III.1.1.3. Les eaux de surface

Les mesures d'oxygène dissous dans les eaux superficielles des rivières sont de 81 %, 40 % et 51 % à B_00, B_02 et B_03, respectivement, le long de la rivière Beyrouth, montrant un déficit d'oxygénation avant l'entrée en mer des eaux douces. Le long du transect marin (de B_04 à B_13), les mesures d'oxygène varient entre 87 % et 99 %.

Les concentrations en COD, en nutriments (NH_4^+ , PO_4^{3-}) et en ETMM (Mn, Cr, Co, Ni, Cu, As et Pb) au B_01 ne sont pas présentées car à cette station lors de la campagne de prélèvement, il n'y avait pas d'eau. Sur la partie fluviale du transect, la valeur de pH est de $8,2 \pm 0,3$. Cette valeur est identique à celle observée par Maatouk (2015) dans la rivière Beyrouth. Le long du transect marin, le pH reste stable autour de $7,8 \pm 0,3$ (Figure III-6, A). Normalement, le pH des eaux douces naturelles est compris entre 6,6 et 7,8 (Nisbet and Verneaux, 1970). Les valeurs de pH autour de 8 le long de la rivière et au niveau de l'exutoire reflètent l'effet de rejets des eaux usées non traitées comme observé à l'aval des réseaux unitaires des eaux usées par temps sec (Kafi-benyahia, 2006). Le potentiel d'oxydoréduction reste constant et positif le long du transect fluvial et marin sauf en deux stations B_06 et B_07 où la valeur d'Eh atteint des valeurs négatives de - 330 mV et de - 260 mV, respectivement (Figure III-6, B). Dans les eaux de mer superficielles, la salinité est de l'ordre de $39,7 \pm 0,1$ ce qui est supérieur aux mesures dans les eaux profondes en méditerranée (Laubier, 2005) et à celles dans les eaux côtières méditerranéennes (Boge et al., 2006; Ferretto et al., 2017; Temino-Boes et al., 2019). Cette valeur de salinité est toutefois de même ordre que celles observées dans le bassin levantin (Katz et al., 2020; Yucel, 2018).

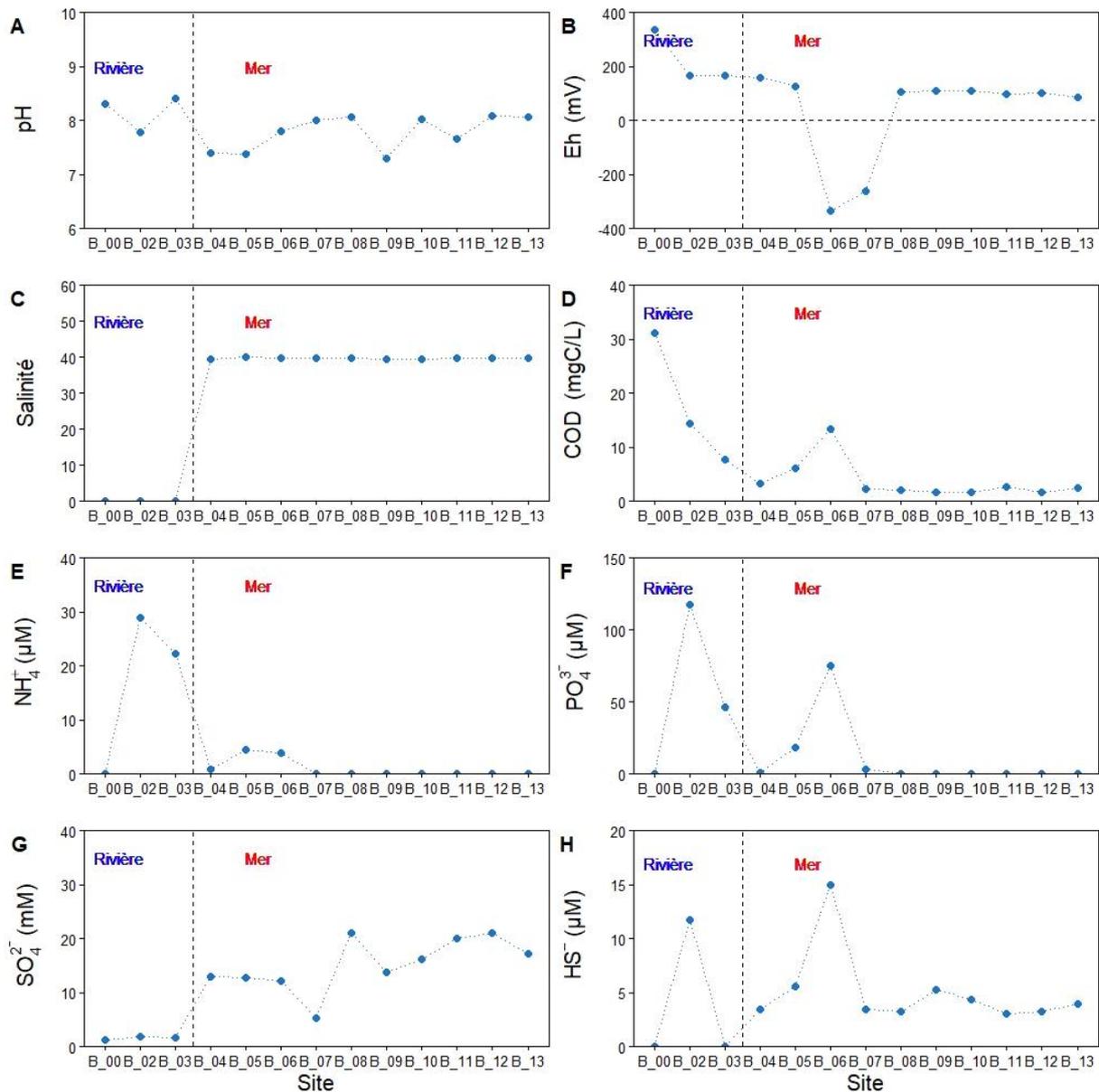


Figure III-6: pH, Eh, salinité, COD et concentrations de traceurs diagénétiques le long du transect fluvial et marin dans la baie de St-Georges - Liban.

Le long de la rivière, la concentration en COD diminue de la source B_00 (31 mg_C.L⁻¹, concentration la plus élevée) vers l'exutoire de la rivière à B_03 (7,7 mg_C.L⁻¹). Le long du transect marin, la concentration de COD varie entre 1,7 mg_C.L⁻¹ et 2,6 mg_C.L⁻¹ sauf au B_06 qui accuse une concentration en COD de 13 mg_C.L⁻¹ (Figure III-6, D). Les concentrations de PO₄³⁻ et de NH₄⁺ montrent des concentrations élevées aux B_02 et B_03 (Figure III-6, E et F), peu avant l'embouchure. La station B_02 montre les concentrations les plus élevées de PO₄³⁻ (118 μM) et de NH₄⁺ (28,9 μM). Des concentrations plus élevées sont également observées à la station B_06 (Figure III-6, E et F) pour les nutriments tels que le PO₄³⁻ (75 μM) et le NH₄⁺ (4 μM). Les concentrations en SO₄²⁻ sont négligeables le long du transect fluvial (Figure III-6, G)

et augmentent en allant vers l'extérieur de la baie pour atteindre une valeur moyenne de $15,3 \pm 4,9$ mM, inférieure à la valeur attendue pour une eau côtière (~ 28 mM). Enfin, la station B_02 montre une concentration élevée de ΣHS^- ($11,78$ μM) (Figure III-6, H) ainsi que B_06 ($14,9$ μM). Toutefois pour B_02, il semble que la valeur de ΣHS^- soit une valeur aberrante si on tient compte de la valeur de Eh (+ 165 mV) indiquant un milieu oxygène.

L'ensemble des concentrations observées Figure III-6 le long du continuum rivière-mer montre deux zones apparemment particulières : 1) Les stations B_02 et B_03 avant l'embouchure qui présentent de fortes concentrations en NH_4^+ , PO_4^{3-} et ΣHS^- et une faible concentration d'oxygène dissous (40 % et 51 %, respectivement) ; 2) la zone autour de la station B_06, pour laquelle des valeurs négatives d'Eh sont observées et des concentrations élevées en COD, PO_4^{3-} , ΣHS^- et dans une moindre mesure de NH_4^+ sont observées.

Les concentrations en éléments traces métalliques dans les eaux de surface le long du transect sont présentées Figure III-7. Le Mn_D présente une concentration variante de 25 à 835 nM dans les eaux fluviales, et de 51 à 304 nM dans les eaux marines à l'exception de B_06 (667 nM) (Figure III-7, B).

Concernant le Cr_D , les concentrations sont croissantes de l'amont à l'aval dans les eaux fluviales (100 à 400 nM). Dès la station B_04, la concentration de Cr_D diminue de manière importante et reste relativement constante ($13,0 \pm 9,7$ nM) (Figure III-7, D). Le Co_D , Ni_D , Cu_D se comportent de la même manière que le Cr_D . Les concentrations de Co_D , Ni_D , Cu_D en rivière varient de 0,7 à 18,3 nM, de 43,2 à 179,7 nM, de 38,1 à 67,0 nM, respectivement. Les concentrations de Co_D , Ni_D et Cu_D le long du transect marin sont de $2,8 \pm 1,3$ nM, $27,7 \pm 11,1$ nM et $10,9 \pm 6,7$ nM, respectivement (Figure III-7, E à G). La station B_06 présente à chaque fois des concentrations élevées pour ces éléments par rapport aux autres stations. Ces concentrations obtenues le long du transect marin sont élevées par rapport à la concentration attendue en mer Méditerranée pour le Co_D ($\sim 0,35$ nM) (Dulaquais et al., 2017), le Ni_D (~ 5 nM) et le Cu_D (~ 2 nM) (Boyle et al., 1985).

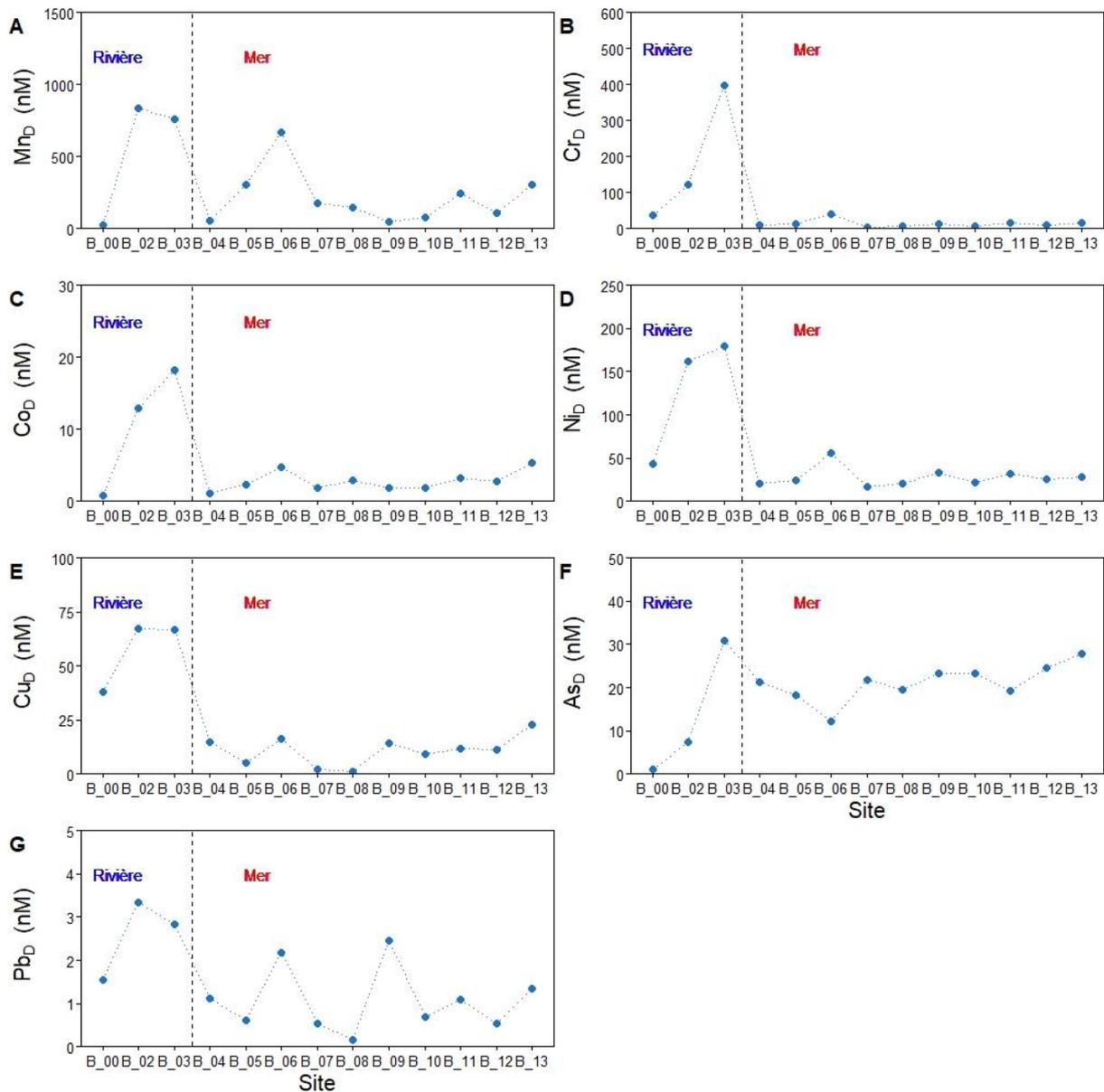


Figure III-7: Concentration des éléments traces métalliques dissous le long du transect fluvial et marin dans la baie de St-Georges - Liban.

Dans le cas de l'As_D (Figure III-7, H), les concentrations augmentent de 1,1 nM en B_00 à 30,9 nM en B_03 sur la partie fluviale du transect. Au-delà de B_04, la concentration de l'As_D est quasiment constante avec une moyenne de $21,1 \pm 4,2$ nM. La concentration en eau de mer est proche de celle attendue pour un milieu côtier ($\sim 17 - 19$ nM) (Michel, 1993).

Le Pb_D (Figure III-7, I) présente une valeur moyenne de $2,6 \pm 0,9$ nM en rivière et une valeur dans la partie marine du transect ≤ 1 nM sauf pour B_06 et B_09. Les concentrations le long du transect marin sont proches des concentrations de Pb_D mesurées en mer Méditerranée (0,03 - 0,64 nM) (Cossa et al., 1993).

D'une manière générale, les stations de la rivière Beyrouth se chargent en Mn_D , Fe_D , Co_D , Ni_D , Cu_D , Cr_D et Pb_D par rapport à l'eau de mer de la baie de St-Georges (Figure III-7) juste avant la zone de mélange. Le long du transect marin (de B_04 à B_13), tous les éléments étudiés présentent des concentrations élevées à B_06 par rapport à d'autres stations, à l'exception d' As_D . Ces pics de concentrations en B_06 sont concomitants aux concentrations élevées observées pour le COD, le ΣHS^- et un potentiel redox négatif suggérant un apport ou une remobilisation.

III.1.2. Evolution des ETMM le long du transect rivière Beyrouth - Baie de St-Georges

III.1.2.1. Composition générale des sédiments

Les résultats de la granulométrie montrent que le sable grossier prédomine le long du transect fluvial, à l'exception de B_03 qui est plus riche en fraction fine ($< 60 \mu m$) (Figure III-1). Lors du prélèvement des sédiments à la station B_03, il a été observé un dépôt des poudres blanches provenant des industries de cloisons sèches situées à proximité qui peut être la raison de cette richesse en fraction fine.

À la station B_04 (en face de l'exutoire), la fraction du sable fin et grossier prédomine. À la sortie de la rivière vers l'extérieur, la fraction fine ($< 60 \mu m$) prédomine dans les sédiments superficiels et le pourcentage de la fraction grossière diminue. Ceci est la conséquence attendue du fractionnement par taille des particules, qui résulte du transport plus au large des particules fines, comme mis en évidence par Ujević et al. (2000). Le pourcentage d'Al et de Fe augmentent avec l'augmentation du pourcentage de la fraction fine dans les sédiments. De plus, la corrélation significative entre Al et Fe ($r^2 = 0,77$) dans les sédiments peut indiquer une signature terrigène des particules aluminosilicates et (oxy)hydroxydes de Fe (Tessier, 2012). Cependant, un comportement différent en B_08 et B_10 est observé, où la fraction prédominante est du sable fin (entre 63 et $200 \mu m$) (Figure III-1), qui peut être expliqué par les travaux d'extension (zone verte, Figure II-1) et le déplacement des remblais de la décharge de Dépotoir Dora en 2018 - 2019. Les sédiments au point B_00 riches en goethite peuvent expliquer le pourcentage élevé de Fe dans le sédiment (10,41%) (Figure III-2).

Les teneurs en COP augmentent de la rivière vers l'extérieur de la baie avec l'augmentation des fractions fines à l'exception de B_06 montrant la teneur la plus élevée. Roussiez et al. (2006) ont aussi utilisé la normalisation du COP par rapport à l'Al pour détecter un apport en carbone organique pour une quantité d'argile. Les stations B_03 et en B_06 présentent des rapports élevés de COP/Al (0,28 et 0,23, respectivement) par rapport au reste du transect ($0,08 \pm 0,03$). Ceci indique probablement un apport exogène autre que terrigène de la matière organique comme peut être, un apport direct de MO (ex : effluents) ou un apport biologique (ex : bloom, upwelling...) (Tessier, 2012).

III.1.2.2. La contamination en ETMM

III.1.2.2.1. Les ETMM dans les sédiments

Dans la partie fluviale du transect, la station B_00 et la station B_02 montrent les teneurs les plus élevées en Co et en As accompagnées par les teneurs les plus élevées de Fe et de Mn par rapport aux autres stations de la rivière (Figure III-2, D et Figure III-3, A, C et G). De même, ces éléments sont fortement corrélés le long du transect fluvial (Annexe III.1-4). Le Co et l'As sont les éléments les plus extraits par l'ascorbate. Ce comportement indique qu'une partie significative de Co et d'As sont associés aux (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn. La station B_06 montre des teneurs élevées en Cr, Co, Ni, Ag, Cu, Cd et Hg par rapport aux stations voisines (Figure III-3, de B à F, H et J). Ces teneurs élevées au B_06 sont accompagnées par des teneurs plus élevées du COP (x 10), du ST (x 2), d'Al (x 2) et de Mn (x 1,5) par rapport aux stations environnantes (Figure III-2, A, B et C et Figure III-3, A). De plus, B_10 et B_11 montrent les teneurs les plus élevées en Ag, en Cu, en Pb et en Hg (Figure III-3, E, F, I et J). Ces éléments sont fortement corrélés entre eux (Annexe III.1-5) montrant une seconde zone d'apports de ces éléments.

L'augmentation des teneurs en ETMM lorsqu'on passe de la rivière Beyrouth vers l'extérieur de la baie est en partie liée à la diminution de la taille des particules et l'augmentation de leur surface spécifique le long du transect, comme mis en évidence par Ujević et al. (2000). Les teneurs en ETMM les plus élevées sont observées au-delà de B_09, ce qui indique une accumulation de ces ETMM liés à l'effet granulométrique. La rivière Beyrouth a un comportement de type oued, car elle se déverse immédiatement après chaque grande

précipitation (Maatouk, 2015), ce qui contribue à un dépôt rapide des sédiments contaminés du lit de la rivière dans la mer, puis vers le large pour les particules fines. Ce comportement de déposition des sédiments peut expliquer l'augmentation des teneurs en ETMM de la rivière vers la mer par l'effet de tri granulométrique.

Les ratios ETMM/Al fournissent une idée plus claire sur l'apport terrigène lié aux argiles d'un ETMM dans les sédiments (Evans et al., 2003). Sur la partie fluviale du transect, un apport anthropique en Co à B_00, en Pb, Hg et As à B_02 et en Ni et Cd à B_03 est probablement dû aux activités industrielles aux alentours des stations des prélèvements car les ratios ETMM/Al sont élevés. Puis, l'évolution spatiale des ETMM/Al le long du transect marin (Figure III-4) est constante et décroît légèrement de B_04 et B_13. Seuls les stations B_10 et B_11 montrent un apport différent d'un apport terrigène en Ag, Cr, Cu, As, Cd, Pb et Hg. Ces stations sont situées en face de la nouvelle surface (Figure II-1, zone verte) construite à partir des remblais de dépotoir (Figure II-1, zone bleue) qui peut être à l'origine d'une nouvelle source en ETMM.

En comparant les teneurs en ETMM obtenues le long de la rivière Beyrouth avec d'autres rivières méditerranéennes soumises à des activités anthropiques telles que les zones industrielles et les eaux usées non traitées (Tableau I-5), les sédiments de la rivière Beyrouth semblent moins contaminés en ETMM que d'autres sites (Boubonari et al., 2008; Davide et al., 2003; Lasheen and Ammar, 2009; Tovar-Sánchez et al., 2016). Le long du transect fluvial, les sédiments fluviaux ne présentent pas un enrichissement particulier en ETMM sauf pour l'Ag ($FE \sim 5$) et pour le Cu et le Cd à la station B_03 ($FE > 2$) (Annexe III.1-3). Ceci est en cohérence avec le fait que les teneurs normalisées à l'Al signalent cette station comme particulièrement contaminée. Cet enrichissement peut être lié aux activités anthropiques telles que la présence des industries de tannerie, de textile et de papeterie ainsi que le rejet des eaux usées non traitées. Les faibles teneurs en ETMM (Pb, Cr, Ni...) observées dans les sédiments de la rivière peuvent être dues à un apport plus faible en ETMM et/ou à la prédominance de la fraction grossière dans les sédiments, les fractions fines étant exportées par le courant vers le large.

Le long du transect marin, les teneurs d'Ag, de Cd, de Cu et de Hg, pour toutes les stations sont plus élevées que celles observées par Abi-ghanem (2008) dans une zone marine non

contaminée Akkar - Liban (Tableau I-5). Les teneurs de Pb sont élevées à partir de B_06 et celles de Ni et de Cr sont élevées à partir B_10 par rapport aux teneurs de la région Akkar (Tableau I-5 et Annexe A). Tous les sédiments montrent un enrichissement modéré à important en Ag ($2 < FE < 20$). Pour le Cd et le Cu, un enrichissement modéré est observé de B_04 à B_11. Le Pb présente un enrichissement modéré de B_07 à B_09 (en face de dépotoir et d'un effluent industriel) et un enrichissement important aux stations B_10 et B_11 (deux stations localisées en face d'un effluent industriel, Figure II-1). Enfin, selon les FE, les stations B_04 à B_06, B_10 et B_11 montrent un enrichissement modéré en Hg (Annexe III.1-3). Cet enrichissement en ETMM vers le large de la baie indique un rôle probable des apports anthropiques (Figure II-1). Les teneurs en ETMM dans les sédiments superficiels de cette étude (< 2 mm) sont supérieures à celles observées par Abi-Ghanem (2008) dans les sédiments superficiels ($< 63 \mu\text{m}$) dans la même baie. Dans d'autres zones de la mer Méditerranée tels que le golf de Taranto en Italie pour le Cr, Cu, Pb et Hg ou la zone côtière égyptienne pour le Co, Ni, Cu et Pb (Tableau I-5 et Annexe A), les teneurs sont inférieures. Ceci confirme une contamination en ETMM dans la baie de St-Georges.

Les différentes signatures et corrélations observées entre les ETMM dans les sédiments marins suggèrent une co-contamination (Annexe III.1-5), mais également une source différente ou supplémentaire de celles des sédiments fluviaux (Annexe III.1-4). Les faibles teneurs en ETMM aux stations en face de l'exutoire et du dépotoir sont dues à la prédominance des fractions grossières par rapport aux fractions fines au large de la baie.

Lorsque les sédiments sont contaminés, les formes et la distribution des métaux traces sont diverses (Zhang et al., 2014). Le pourcentage d'extraction par rapport à la concentration d'un élément dans le cas d'une extraction sélective est représentatif de la phase porteuse. Chaque phase est reliée à un état de labilité et de biodisponibilité d'un élément dans le milieu naturel (Leleyter and Baraud, 2005). Dans cette étude, les ETMM (Cd, Co, Cr, Ni et Pb) sont extraits majoritairement avec la solution d'acide et légèrement avec la solution d'ascorbate ce qui indique que les fractions porteuses de ces éléments sont principalement les carbonates, les AVS et les (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn comme indiqué avec Martin et al. (1987) au travers les processus de sorption et/ou de coprécipitation. L'As est extrait par la solution alcaline et la solution d'ascorbate ce qui permet de supposer que l'As pourrait être lié en partie à la matière organique (dont font partie les substances humiques) et en partie aux

(oxy)hydroxydes de Fe. En effet, l'As peut être trouvé sous la forme oxyanionique ou sous la forme organo-arsénique. Enfin, le Cu est extrait par les solutions acide et alcaline suggérant qu'il peut être lié aux phases porteuses tels que les carbonates, les (oxy)hydroxydes de Fe et la matière organique (complexation).

III.1.2.2.2. Evolution dans les eaux de surface

En comparant les concentrations en ETMM dissous le long de la rivière à celles obtenues dans d'autres fleuves méditerranéens tels que le Rhône en France, l'Ebro en Espagne, les Po et Arno en Italie (Elbaz-Poulichet, 2005) ou le Moulouya en Maroc (Tovar-Sánchez et al., 2016), cette étude montre des concentrations élevées en ETMM dissous transportés par la rivière Beyrouth (Tableau I-7 et Annexe C). Les concentrations de Co_D le long de la rivière Beyrouth ($16,5 \pm 3,1$ nM) sont supérieures à celles observées à Moulouya - Maroc ($1,3 \pm 0,2$ nM) (Tovar-Sánchez et al., 2016) et supérieures à la concentration moyenne mondiale dans les rivières (2,5 nM) comme décrit par Gaillardet et al. (2003) (Tableau I-2). Les concentrations de Cr_D dans les eaux de surface de la rivière sont élevées par rapport à la concentration moyenne des fleuves (Tableau I-2 et Annexe C). De même, celles de Ni_D sont également plus élevées que celles observées dans le fleuve Pô, comme en témoignent les travaux d'Elbaz-Poulichet (2005). La concentration de Cu_D aux stations B_02 et B_03 (67 nM), influencée par les rejets d'eaux usées (Figure III-8), est nettement supérieure à la concentration de Cu_D observée dans un site non pollué Krka River - Croatie (2 nM) (Cukrov et al., 2008). De même, les concentrations de Pb_D aux stations B_02 (3,3 nM) et B_03 (2,8 nM) sont supérieures aux concentrations de Pb_D observées dans la rivière Krka (0,08 nM) étudiées par Cukrov et al. (2008) et aux concentrations de Pb_D ($1,4 \pm 0,9$) dans le fleuve Pô (Elbaz-Poulichet, 2005). Tous ces résultats montrent la forte influence de l'industrie des tanneries et des industries de céramique (Figure II-1, zone industrielle) vis-à-vis de Cr_D et de Co_D (Zinkuté et al., 2005) et le rejet des eaux usées vis-à-vis de Pb_D et de Cu_D (Diop et al., 2012; Maatouk, 2015) sur la qualité des eaux de la rivière. La concentration élevée en As_D (~ 30 nM) à la station B_03 peut être aussi due à la présence d'une industrie de céramique au bord de la rivière (Figure II-1, zone industrielle à la station B_03 et Figure III-8, b) qui peut être une source de contamination d'après Boucheseiche et al. (2002) et Charriau (2009) (Tableau I-1). Ces concentrations élevées des éléments Co_D , Ni_D , Cu_D , Cr_D , As_D (à la station B_03) et Pb_D le long du transect fluvial (de B_00 à B_03) (Figure III-7)

montrent la grande influence des sources anthropiques sur la qualité des eaux fluviales. Par conséquent, la rivière Beyrouth est une source de contamination du milieu côtier.

Les concentrations obtenues en ETMM dissous dans les eaux marines côtières sont logiquement supérieures aux concentrations moyennes d'ETMM dissous dans les océans (Bruland and Lohan, 2003; Morley et al., 1997; Sohrin and Bruland, 2011) (Tableau I-2). Cependant, les zones côtières étant des zones de transition, il paraît raisonnable de comparer les valeurs obtenues à des milieux similaires. Les concentrations des ETMM dissous dans les eaux de surface de la baie de St-Georges sont similaires à celles trouvées par Nakhle (2004) ou à celles trouvées au port de Mao - Ile de Minorque ou à la baie d'Algesiras – Espagne. Par contre, elles sont plus faibles que celles dans la rade de Toulon (Coclet et al., 2018; Dang et al., 2015a) (Tableau I-7 et Annexe C).



Figure III-8: Rejet des eaux usées (flèche et cercles rouges) dans la rivière de Beyrouth aux stations (a) B_02, (b) B_03 et (c) tout le long de la partie canalisée de la rivière. La flèche rose en (b) montre une industrie de céramique.

À titre d'exemple, les concentrations de Pb_D sont comprises entre 0,14 nM et 2,82 nM dans cette étude. Ces concentrations en Pb_D sont similaires à celles obtenues dans la même baie par Nakhle (2004) (1,54 nM). Par contre, elles sont inférieures à celles observées par Dang et al. (2015a) dans la rade de Toulon (3 à 8 nM).

Les conditions environnementales affectent la concentration, la spéciation, la distribution, et les flux des ETMM dans les systèmes estuariens et côtiers. Les principaux processus qui contrôlent la spéciation des ETMM (l'adsorption/la désorption, la dissolution/la précipitation, la floculation/coagulation des espèces colloïdales et particulaires, la

sédimentation et la remobilisation des sédiments) ont été décrits dans la Figure I.1, chapitre 1. Ces processus modifient la réactivité des ETMM et leur partage solide-liquide ; ils se produisent notamment au niveau de la zone de mélange (Shulkin et al., 2018). La zone de mélange dépend du débit de la rivière et de l'amplitude des marées (Elbaz-Poulichet, 2005). Ces processus varient en fonction du pH, de la force ionique, de l'oxygène dissous et des conditions redox (Boyle et al., 1977; Elbaz-Poulichet, 2005; Guieu and Martin, 2002; Jiann et al., 2005; Shulkin et al., 2018).

Les processus géochimiques se produisant dans l'estuaire expliquent en grande partie la diminution de la concentration des éléments étudiés lors du mélange des eaux fluviales (rivière Beyrouth) avec des eaux de mer (baie de St-Georges). Dans cette étude, les concentrations de Co_D , Ni_D , Cu_D , Cr_D et Pb_D le long du transect fluvial (de B_00 à B_03) sont élevées par rapport à celles de la zone côtière (B_04 à B_13) (Figure III-7). A l'exception de l' As_D où les concentrations sont élevées à partir de B_03 à B_13.

Les faibles concentrations en ETMM dissous dans la baie de St-Georges par rapport à la rivière de Beyrouth sont en partie expliquées par l'effet de dilution. Ce processus a été observé par Jiann et al. (2005) qui suggèrent un effet de dilution des éléments dissous au niveau de l'estuaire de la rivière Danshuei. Toutefois, sans mesures de salinité intermédiaire, il est difficile de quantifier le processus de dilution. L'augmentation du pH favorise également l'accumulation des ETMM dans la fraction solide, soit dans les sédiments soit sur les particules en suspension (Shulkin et al., 2018). Par exemple, sur le Danube (pH de 8,0 - 8,1), Guieu and Martin (2002) ont mis en évidence l'importance du pH sur la régulation de la répartition solide-liquide. Toutefois dans cette étude, le pH varie de 7,3 à 8,1 sachant que le pH de la rivière ($\sim 8,2 \pm 0,3$) est légèrement plus élevé que celui dans la baie, probablement dû à l'impact des apports urbains lors de la campagne de prélèvements. Dans ce cas, la faible variation du pH pourra difficilement être un facteur ayant un grand rôle sur la spéciation des ETMM dissous. Pour certains ETMM dissous, la concentration diminue avec l'augmentation de la force ionique. Shulkin et al. (2018) ont observé ce comportement dans l'estuaire Razdolnaya où la concentration de Cu et de Ni dissous diminue avec le gradient de salinité. Ces paramètres (pH et salinité) sont donc à l'origine de la diminution de la concentration de la plupart des ETMM dissous observés dans la zone côtière (Figure III-7).

Le long du transect marin (de B_04 à B_13), les concentrations élevées en éléments étudiés sont observées principalement au B_06, à l'exception d'As_D, en même temps que celles de Mn_D. Pour cette même station, il est également observé des concentrations maximales en COD, PO₄³⁻, NH₄⁺, ΣHS⁻ et un potentiel redox réducteur (~ - 300 mV). Le comportement à la station B_06 pour les eaux de surface mais également dans les sédiments de surface correspondants suggère une zone de contamination particulière ou une remobilisation des sédiments. Cette diminution de l'Eh, et de l'O₂ peut expliquer ponctuellement une augmentation de la solubilité des éléments traces dans les eaux de surface. En effet, de telles conditions redox dans les eaux de surface peuvent faciliter la diffusion des éléments présents dans les eaux interstitielles des sédiments de surface et/ou une réduction dans phases porteuses des hydroxydes de Fe directement dans les colonnes d'eaux. Ces conditions peuvent être due à l'influence d'un affluent/effluent industriel (apport direct) situé au nord de l'ancienne décharge dans la baie de St-Georges (Figure II-1, trait noir) (présence d'un point chaud). Reste à vérifier la ou les sources éventuelles (sédiments ou effluents) et également si cette contamination est ponctuelle dans le temps ou bien chronique, comme le suggère la contamination des sédiments.

III.1.3. Conclusion sur les apports de la rivière Beyrouth

Les concentrations en ETMM dissous dans les eaux de la rivière Beyrouth sont supérieures à celles observées pour d'autres rivières en Méditerranée, fort probablement en raison de la forte influence des eaux usées non traitées et des effluents industriels (par exemple, des tanneries et de la céramique) rejetés la plupart du temps directement dans la rivière Beyrouth. Une fois dans la zone de mélange, en raison du changement des conditions chimiques et de la dilution, les concentrations de ETMM dissous (Cr_D, Co_D, Ni_D, Cu_D et Pb_D) diminuent tandis que leurs teneurs augmentent dans les sédiments.

La rivière Beyrouth contribue probablement à la contamination de la baie de St-Georges. Toutefois, l'étude ponctuelle effectuée dans ce travail ne permet pas de définir l'ampleur de cette contamination. En tant que perspective, une stratégie de surveillance adaptée de la rivière Beyrouth est une nécessité pour comprendre son fonctionnement pendant les saisons sèches et humides, améliorer l'état environnemental de la rivière et diminuer son impact dans

la contamination de la Baie de St-George. Une étude de flux est également nécessaire pour établir l'ampleur de la contribution à la contamination de la baie. En particulier, il serait également judicieux de prélever des zones des salinités intermédiaires, de caractériser et quantifier les particules qui sédimentent pour définir les contributions en ETMM dans les différents compartiments (particulaire, sédimentaire et dissous). Le comportement particulier observé au B_06 peut être fortement influencé par la présence d'un petit effluent industriel au nord de l'ancienne décharge des déchets solide mais cela reste à confirmer. Pour cela, il faudrait étudier la zone en détail (distribution spatiale, zone de mélange) et caractériser les apports de cet effluent particulier.

III.2. Distribution and diagenesis of trace metals in marine sediments of a coastal Mediterranean area: St-Georges Bay (Lebanon)

III.2.1. Introduction

L'objectif de cette section du chapitre III est d'étudier l'impact de la diagenèse précoce sur la distribution des ETMM notamment Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg et Pb en relation avec les transformations des phases porteuses (cycle de Mn, Fe). Suite aux prélèvements de trois carottes situées en face de l'ancien dépotoir de Dora et à l'exutoire de la rivière Beyrouth (Figure II-1), la première partie consiste à évaluer la teneur et la distribution de ces ETMM dans les sédiments. Ensuite, un traitement statistique multivarié (ACP) a été réalisé sur l'ensemble des données pour classer les éléments et les sédiments par groupes ayant des similitudes. La deuxième partie consiste à étudier l'influence de la diagenèse précoce sur la dynamique de ces éléments dans les eaux interstitielles. Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication acceptée en juin 2020 au journal *Marine Pollution Bulletin* :

Marine Pollution Bulletin 155 (2020) 111066



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul



Baseline

Distribution and diagenesis of trace metals in marine sediments of a coastal Mediterranean area: St Georges Bay (Lebanon)



Amonda El Houssainy^{a,b,*}, Carine Abi-Ghanem^c, Duc Huy Dang^d, Céline Mahfouz^b, Dario Omanović^e, Gaby Khalaf^b, Stéphane Mounier^a, Cédric Garnier^{a,1}

^a Univ Toulon, Aix Marseille Univ., CNRS/INSU, IRD, MIO UM 110, Mediterranean Institute of Oceanography, La Garde, France

^b CNRS, National Centre for Marine Sciences, P.O. Box 534, Batroun, Lebanon

^c Lebanese University Faculty of Sciences III, Tripoli, Lebanon

^d Trent School of the Environment and Chemistry Department, Trent University, 1600 West Bank Drive, Peterborough K9L 0G2, ON, Canada

^e Ruder Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Introduction

Numerous anthropogenic activities in coastal areas have a negative impact on the local environment, since they release several pollutants such as trace metals through point sources. Industrial activities can release trace metals in wastewater, contaminating coastal areas and causing a massive ecological impact on water organisms (Qian et al., 2015). Trace metals are also introduced into estuarine and coastal zones from non-point sources through aeolian and/or alluvial processes (Chester, 1990; Lu et al., 2014). Trace metals are non-degradable contaminants; they can be adsorbed onto settling particles, which turn the sediment into the ultimate sink but also into an important source of contaminants for the surrounding ecosystem due to natural and anthropogenic disturbance (Pan and Wang, 2012; Rigaud et al., 2013; Shaw et al., 1990; Singh et al., 2005). In the sediments, trace metals can remain adsorbed to clay surfaces or Fe/Mn (oxy)hydroxides, complexed with organic matter (OM) or incorporate in amorphous materials (Lu et al., 2014; Peng et al., 2009). However, a high concentration of trace metals in sediments reflects the degree of contamination but not the toxicity for the aquatic systems, which is related to chemical speciation. This contamination can later directly affect aquatic organisms with an accumulative effect over the long term (Lu et al., 2014; Pan and Wang, 2012). Many biogeochemical processes occurring in the estuarine-coastal mixing area may affect the solid-liquid re-distribution of these metals, and their input to the water column such as diffusive flux, resuspension of sediments and early diagenesis (Elbaz-Poulichet, 2005; Rigaud et al., 2013; Scholz and Neumann, 2007). Early diagenesis is a set of chemical, biological and physical processes taking place in the sediments and controlled by benthic life and bacterial activities. These processes control trace metal mobility from sediment to surface waters and make it possible to understand their distribution in the sediments (Elbaz-Poulichet, 2005; Tankere-Muller et al., 2007). The mineralization of organic matter is the driving force of early diagenesis (Chester, 1990).

Diagenetic primary processes start with aerobic oxidation of OM by using dissolved oxygen as an oxidant near the sediment-water interface (SWI). When oxygen is completely consumed or falls to very low levels, OM decomposition can occur by using NO_3^- , Mn (oxy)hydroxides, Fe (oxy)hydroxides in sequence as electrons acceptors (Chester, 1990; Froelich et al., 1979). The reductive dissolution of Mn/Fe (oxy)hydroxide in pore waters releases trace metals previously bound/incorporated to the settled oxides. Sulfate reduction occurs in the sulfidic anaerobic

areas where SO_4^{2-} is used as an electron acceptor. Conversely, sulfate to sulfide reduction could sequester dissolved trace metals in sulfide precipitates (Burgos et al., 2018; Froelich et al., 1979; Hyacinthe et al., 2001; Lesven et al., 2008). The last reaction, methanogenesis, occurs where biogenic dissolved methane can be formed (Burdige and Komada, 2011; Chester, 1990; Froelich et al., 1979). Depending on their energy yield, these primary redox reactions are vertically stratified and the resulting reduced species such as NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- , CH_4 take part in secondary redox reactions within diagenetic reactions (Canavan et al., 2006). Moreover, primary and secondary redox reactions divide sediments into different zones of redox conditions (Canavan et al., 2006; Chester, 1990; Rigaud, 2011). However, this order can be disturbed due to the presence of a set of microenvironments with redox condition controlled by different bacterial populations (Achard, 2013). Several studies related to trace metal contamination in marine sediments were conducted in the Mediterranean Sea (Álvarez-Iglesias et al., 2006; Cossa et al., 2014) and along the Lebanese coast (Abi-Ghanem et al., 2009; Nakhle, 2004; Nassif, 2010) (Tableau III-3). The Lebanese studies focussing on solid phase contamination have shown that the Dora area in Beirut is Lebanon's most contaminated zone. However, there is a lack of studies shedding light on the impact of diagenetic processes on metal mobilization in pore waters and identifying the link between sedimentary accumulation and water column transport processes. The aim of this study is thus to: 1) assess contamination of the Lebanese coastal sediments of St Georges Bay – Dora; 2) study the influence of early diagenesis on trace metal distribution and their distribution between the solid phase and pore waters. For this, diagenetic tracers, organic carbon and a series of minor/major and trace elements were measured in pore water and sediments in three sites.

Materials and methods

Study Site and Sampling

St Georges Bay is located in the coastal area of Beirut, Lebanon in the eastern Mediterranean Sea. The bay is subject to pollution pressures and a variety of runoff water regimes between rainy winter-spring and dry summer seasons. The bay has been seriously polluted by fuel containers, untreated industrial effluent, maritime traffic and the massive solid waste dumpsite in Dora, closed in 1998 after twenty years (Nakhle, 2004). Recently, land (green area, Figure III-9) was reclaimed using the solid waste of the dumpsite (blue area, Figure

III-9). Descending from its source at an altitude of 1,890 metres in Mount Lebanon, the Beirut River empties into the bay to the north of the city. It is a karstic and seasonal river; consequently, its monthly flow rate varies between 0.01 and 16 m³/s. It also receives untreated domestic and industrial wastewater, with sewage water representing almost the entire flow of the water transported by the river during the dry season (Maatouk, 2015).

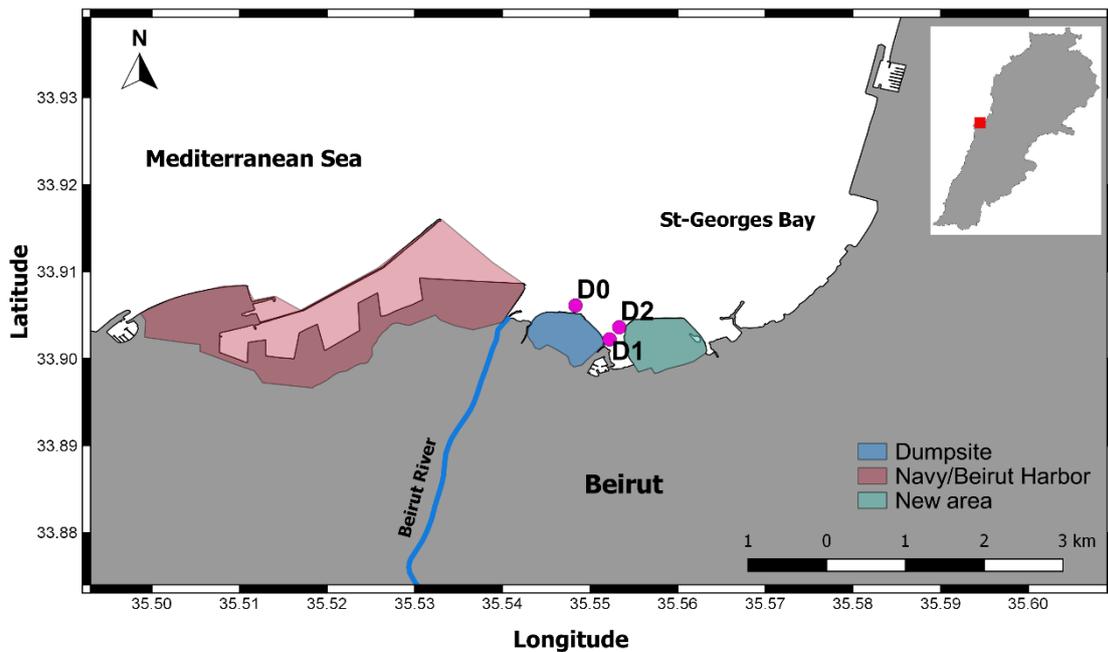


Figure III-9: Map of the studied area and location of the sampled sediment cores D0, D1 and D2.

Sediment sampling campaigns were carried out in September 2016 and July 2017 in St Georges Bay. Samples were collected at three stations: D0 in front of the Beirut River estuary, and D1 and D2 near the dumpsite and an industrial effluent release site (Figure III-9). For each sampling point, seawater was collected in FEP bottles at 0.5, 2.5, 5 and 6 metres from the surface. In addition, three sediment cores were collected using 1-metre Plexiglas[®] tubes with a diameter of 10 cm at each station with the support of the CANA-CNRS Research Vessel and its divers (Figure III-9). The first sediment core (pre-drilled 1 cm holes) was used to measure pH and redox potential. In parallel, a second core was stabilised for 24 hours to collect supernatant water (SW), then SW was simultaneously recovered at 2, 5 and 15 cm from sea water interface (SWI) and filtered with Sartorius 0.2 µm, cellulose nitrate filters. The third core was sliced with a 2 cm resolution from top to bottom under an inert atmosphere (N₂) to preserve redox conditions. The sediments were collected and then centrifuged (for 15 minutes, 3,077 g, 20°C). For the last core, all the operations were conducted under inert

atmosphere. Pore waters were also collected and filtered (0.2 μm cellulose nitrate) under N_2 . The solid fraction was homogenized and deep frozen (-18°C), then freeze-dried, 2 mm sieved, crushed and kept in deep freeze until analysis.

Sediment analysis

Total and particulate organic carbon (TC/POC) and total sulfur (TS) in sediments were analysed using a TOC-VCHS analyser (Shimadzu). The organic carbon content was measured after treating sediments with 6M HCl. TS was measured after mixing ~ 3 mg of freeze-dried sediments with ~ 1.5 mg of vanadium pentoxide V_2O_5 (Thermo Fisher Scientific). For both carbon and sulfur measurements, two reference soils were used, NC and NCS (Thermo Fisher Scientific). Mineralogy and granulometry of the sediment were measured using respectively a Malvern Panalytical X'Pert Pro X-ray diffractometer and a Laser Hydro 2000G. Element concentrations were determined after microwave-assisted aqua regia digestion of sediments. The solutions were then filtered (0.2 μm , cellulose nitrate, Sartorius) and diluted for analysis. Concentrations of minor and trace elements were measured using a Thermo Finnigan Element2 HR-ICP-MS system and validated using National Research Council (NRC) Canada CASS-5 nearshore seawater certified reference material and NRC SLRS-5 river water certified reference material for water samples and NRC PACS2 for sediment. Hg concentrations were measured only on solid fraction using an AMA-254 Advanced Mercury Analyzer on ~ 5 to 30 mg of sediments without pre-treatment and NRC MESS-3 was used as a certified reference material. For all measurements, the analytical recovery was within 10% compared to certified concentration.

In order to explore the behaviour and distribution of trace metals, Spearman's correlation matrices and 3D principal component analysis were performed using toolboxes within R programming environment for the entire data set. Selective extractions were performed on freeze-dried sediments of each core. Ascorbate extraction was performed to selectively extract trace elements associated with easily reducible iron (oxy)hydroxides (Haese et al., 2000). HCl extraction was applied to determine elements associated with carbonates, iron oxides and iron phosphate as well as acid volatile sulfide (Allen et al., 1993; Haese et al., 2000; Langston et al., 1999; Leleyter and Baraud, 2005). Alkaline extraction was performed to extract a significant fraction of trace elements associated with organic matter (Ho et al., 2012). The

same protocol was used for the three extractions: samples with a solid/liquid ratio 300 mg / 10 mL were prepared then head-over-head shaken for 24 hours, centrifuged (3,077 g, 15 minutes) and filtered (0.2 µm) for the whole layers at each sediment core. In the results and discussion, we will present and discuss only the mean percentage of extracted elements.

To explain the origin of trace elements in sediment and show the influence of anthropogenic activities, enrichment factors (EF) were using the following equation:

$$EF = \frac{\left(\frac{Me}{X}\right)_{sample}}{\left(\frac{Me}{X}\right)_{background}}$$

where the X used is aluminium (Al). The five categories of enrichment proposed by Sutherland, 2000, will be used:

- EF < 2: absence to low enrichment; crustal origin
- 2 < EF < 5: moderate enrichment
- 5 < EF < 20: significantly enriched; non-crustal source
- 20 < EF < 40: highly enriched
- EF > 40: extremely enriched.

The natural background metal/Al ratio used in the normalised EF calculation was collected from Akkar, an unpolluted area north of Beirut, and analysed for trace metals by Abi-Ghanem, 2008.

Porewater analysis

Diagenetic tracers (ammonium, phosphate) were analysed using a Hach DR 2800™ portable spectrophotometer. Ammonium analysis were carried out using a Merck Spectroquant® Ammonium test kit 1.14752. Orthophosphates were analysed using the method described by Murphy and Riley (1962). Dissolved organic and inorganic carbon (DOC and DIC) were analysed using a Shimadzu TOC-V_{CSH} analyser coupled with an ASI-5000A module. DOC/DIC analyses were validated using a certified reference material (SUPER 05, Environment and Climate Change Canada). Dissolved minor and trace elements concentrations in pore waters were determined directly with a Thermo Finnigan Element 2

HR-ICP-MS system by diluting by 10. In this paper, Cd was not measured in pore waters since interference with Mo and Ag was not presented; the quantity of Ag was very low in seawater.

Tableau III-3: Range and mean values of trace elements in sediment core from St Georges Bay - Dora - Lebanon. Average of trace element concentrations found in sediment from other sites, in the upper continental crust (UCC) and in the geochemical background of Lebanon.

		Ag ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
D0 (8)^a	Range	0.6 - 0.9	0.4 - 0.5	25.1 - 44.3	86.9 - 107.7	12.6 - 16.3	34.8 - 53.1	6.5 - 9.8	0.1 - 0.1
	Average	0.7 \pm 0.7	0.4 \pm 0.03	35.2 \pm 5.5	99.5 \pm 7.0	14.9 \pm 1.5	47.5 \pm 10.8	8.2 \pm 1.2	0.1 \pm 0.03
D1 (15)	Range	1.0 - 2.6	0.5 - 1.1	58.7 - 140.0	126.2 - 298.8	14.5 - 26.0	73.2 - 142.0	10.0 - 16.4	0.1 - 0.3
	Average	1.5 \pm 0.5	0.7 \pm 0.2	92.1 \pm 18.6	189.2 \pm 52.5	19.78 \pm 3.5	96.7 \pm 16	12.9 \pm 2.2	0.2 \pm 0.05
D2 (15)	Range	1.5 - 5.6	0.6 - 0.9	64.3 - 376.1	158.3 - 230.9	16.4 - 23.6	66.6 - 201.4	13.1 - 18.6	0.2 - 0.7
	Average	2.9 \pm 1.3	0.7 \pm 0.3	118.4 \pm 75.9	182.6 \pm 19.3	18.3 \pm 2.2	93.2 \pm 32.1	15.3 \pm 1.89	0.4 \pm 0.1
Aguada Bay – India (Prajith et al., 2016)	Average	-	-	10.7 \pm 2.91	218 \pm 115	20.5 \pm 4.85	65.9 \pm 39	-	-
San Simón Bay – Spain (Álvarez-Iglesias et al., 2006)	Average	-	-	46.4 \pm 27.7	79.5 \pm 24.8	6.0 \pm 2.5	32.1 \pm 5.6	-	-
Cap de Creus Canyon – France (Cossa et al., 2014)	Average	0.12 \pm 0.01	0.13 \pm 0.01	46.3 \pm 4.7	85.4 \pm 3.4	16.2 \pm 0.5	29.3 \pm 2.3	-	-
Selaata – Lebanon (Abi-Ghanem, 2008)	Average	0.5 \pm 0.3	0.3 \pm 0.1	12.0 \pm 4.4	145.2 \pm 30.7	-	18.9 \pm 3.1	-	0.04 \pm 0.01
Akkar background – Lebanon^b	Average	0.08 \pm 0.01	0.2 \pm 0.02	10.9 \pm 2.44	102.5 \pm 12.0	-	11.1 \pm 2.8	-	0.02 \pm 0.01
UCC^c		0.05	2	17 - 20	35.0	10 - 17	14.3	1.5	0.06

a. Sample number in sediment core

b. Natural Background values of the Lebanese coastal sediments (Abi-Ghanem, 2008).

c. Natural background values of the Upper Continental Crust (Wedepohl, 1995).

Results

Correlation between trace metal concentration in the three sediment cores is presented in Figure III-10. Al and Fe were well correlated in D0, D1 ($r^2 = 0.71$ and 0.93 respectively) and they were not significantly correlated at D2 ($r^2 = 0.46$). In addition, a significant correlation was observed between Al and Rb in D0, D1 and D2 ($r^2 = 0.76$, 0.90 and 0.86 respectively). Al and Mn were only strongly correlated in D0 and D1 ($r^2 = 0.90$ and 0.76 respectively). Between D0, D1 and D2, Fe/Al ratios presented close average values (1.27 ± 0.15 , 1.47 ± 0.06 , 1.57

± 0.26). Results of grain size showed that predominant fraction size in all the studied sediments was between 20-60 µm and 60-200 µm (*Supplementary information 1*). In addition, the three sediment cores showed a superficial sediment enrichment in quartz, dolomite and calcite (Tableau III-4). Only the D0 core showed the presence of ankerite and absence of pyrite in deep sediments.

Tableau III-4: Average values of grain size, mineralogy, POC, TS, Al, Mn, Fe and Rb in the sediments.

		Mineralogy	POC (%)	TS (%)	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	Rb (µg.g ⁻¹)
D0(8)	Average	Quartz Calcite Ankerite Dolomite	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.2	3.2 ± 0.5	0.03	4.0 ± 0.2	13.7 ± 5.3
D1(15)	Average	Quartz Calcite Pyrite Dolomite	0.2 ± 0.07	0.6 ± 0.2	3.4 ± 0.6	0.04 ± 0.01	5.0 ± 0.7	15.1 ± 3.2
D2(15)	Average	Quartz Calcite Pyrite Dolomite	0.47 ± 0.9	0.8 ± 0.2	3.4 ± 1	0.04	5.1 ± 0.5	11.2 ± 4.0

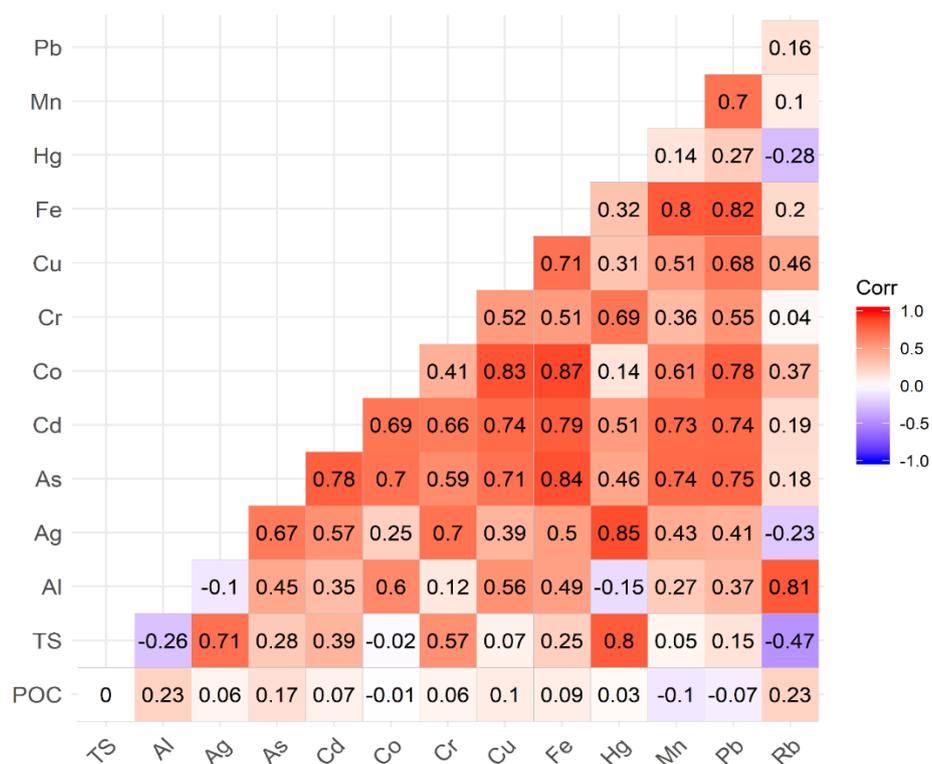


Figure III-10: Correlation of POC, TS and all elements studied in the sediments.

The highest particulate organic carbon (POC) content (3.3%) was found in the superficial layer of sediment core D2 then decreased rapidly along profile and reached low values (~ 0.2%) (Figure III-11). POC in the sediment cores D0 and D1 were lower than 0.5%. In the sediment core D0, there was no correlation between POC and the studied elements except a significant negative correlation with POC and Fe and Co ($r^2 = -0.83$ and -0.67 , respectively). On the contrary, in the sediment core D1, there was a significant correlation between POC and all elements, for example with As ($r^2 = 0.75$) and Cd ($r^2 = 0.45$). In sediment core D2, there was no correlation between POC and Fe, Pb, Cd and Co; on the other hand, a significant correlation was observed between POC and Cu ($r^2 = 0.61$). All the studied trace elements in the three sediment cores (Figure III-10) present different correlation with POC due to different cores processes. Total content profiles of minor and trace elements are presented in Figure III-11. The elements studied in the sediment core D2, except Ag, show the same pattern: high superficial concentration and rapid decrease. There is a strong correlation between trace metals within the three sediment cores (Figure III-10). In addition to the strong correlation, solid profiles for Mn, Fe, Co, Cd and As showed the same pattern variation along the three sediment profiles (Figure III-11), where D0 had the lowest concentration compared to D1 and D2.

The Mn profile in cores fluctuated between 270 and 520 $\mu\text{g.g}^{-1}$, and showed large amplitude peaks at sub-superficial layer. A high enrichment of trace elements in superficial sediment (from -1 cm to -3 cm) was observed in cores D1 and D2 for Pb and Ag, but for Hg and Cu the enrichment was observed only in D2. A constant and slight decrease of these trace metals levels was observed in deeper sediments of D2 (Figure III-11). A superficial enrichment of trace elements (from -1 cm to -3 cm) was observed in D2 and it was strongly and significantly correlated with POC and TS ($r^2 = 0.99$). However, Ag profiles at point D1 showed a slight increase with depth and a peak at -12 cm, yet D2 showed two peaks at superficial layer and at -17 cm sediment depth. In contrast, D0 trace elements profiles showed a different trend, with a more or less constant profile over the entire depth. In D0, a sub-superficial peak was detected for As and Cd associated with Mn. In contrast, a peak was detected for Ag, Co, Cu and Hg associated with Fe (Figure III-11). Spearman's correlation was used to evaluate the source of elements and their influence on sediment characteristics. Positive correlation was observed between all trace elements that were studied, indicating a similar spatial distribution

in the bay and same source input (Wang et al., 2017) (Figure III-10). When studying each core alone, a significant positive correlation was still observed between most of trace elements in D1 but not in D0 or D2 where there were poor correlations and sometimes negative correlations (*Supplementary information 2, Supplementary information 3, Supplementary information 4*).

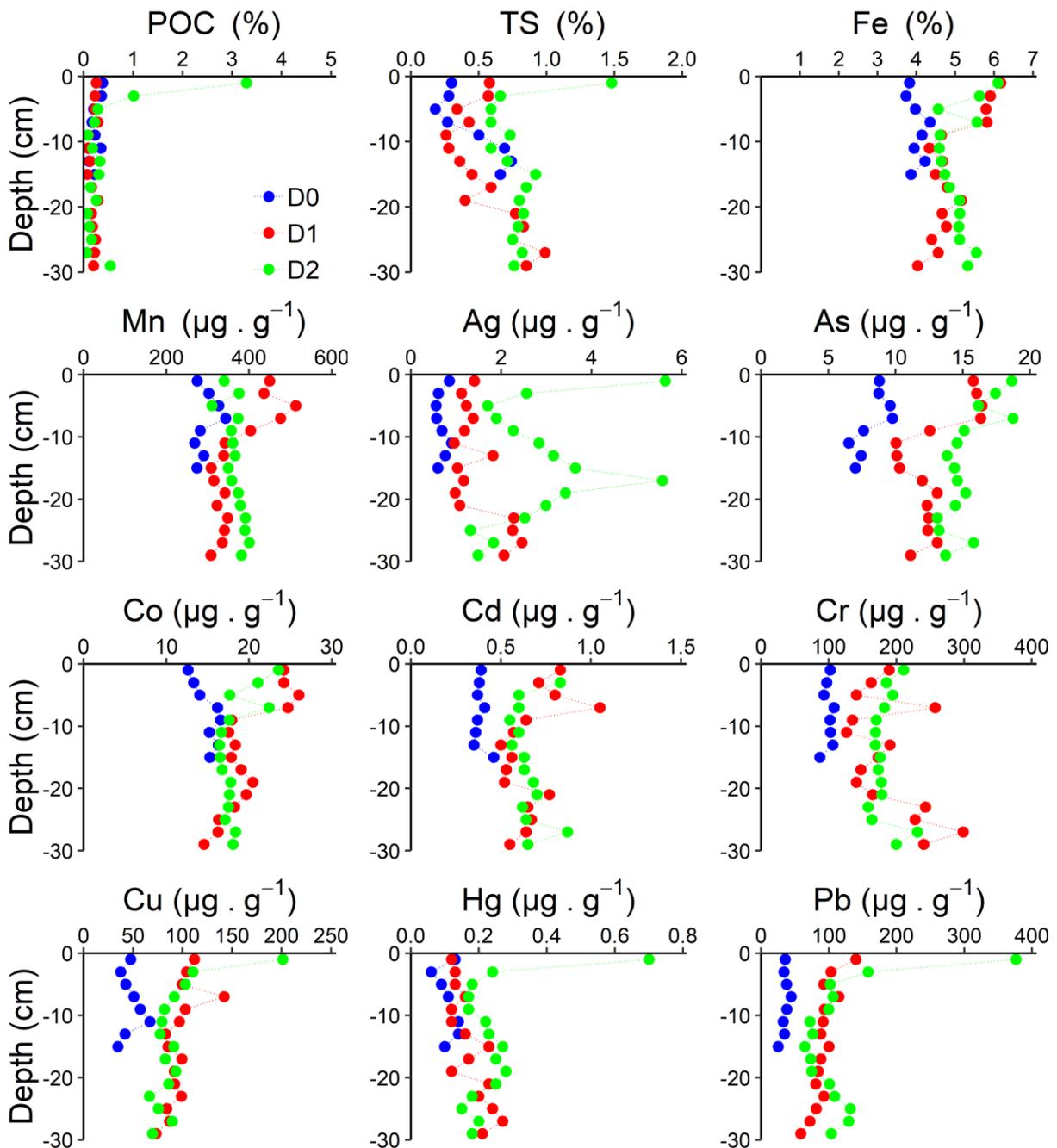


Figure III-11: POC, TS, Fe, Mn, Ag, Cd, Pb, Co, Cr, Cu, As and Hg profiles in the three sediment cores: D0 (blue), D1 (red) and D2 (green).

As an example, Cu was correlated with Mn, Fe, As, Cd, Co and Pb in D1 ($0.66 < r_2 < 0.78$) which was not the case in D0 and D2 except for the Cu/As correlation in D2, which was stronger ($r_2 = 0.87$). Pb was correlated with Mn and Fe in the three cores. To sum up all the data: particulate organic/inorganic carbon (POC/PIC) and 33 elements (elements from this study and Li, Be, Rb, Mo, Sn, Sb, Cs, Tl, Bi, U, Al, Ti, V, Ni, Sr and Ba) were measured by ICP-MS and a principal component analysis (PCA) was performed using R toolboxes to determine correlation and similarities between the three stations (D0, D1 and D2) based on the elements that were studied. Three principal components (PC1, PC2 and PC3) were able to explain 52.1%, 17.5% and 11% respectively of the dataset variance (Figure III-12).

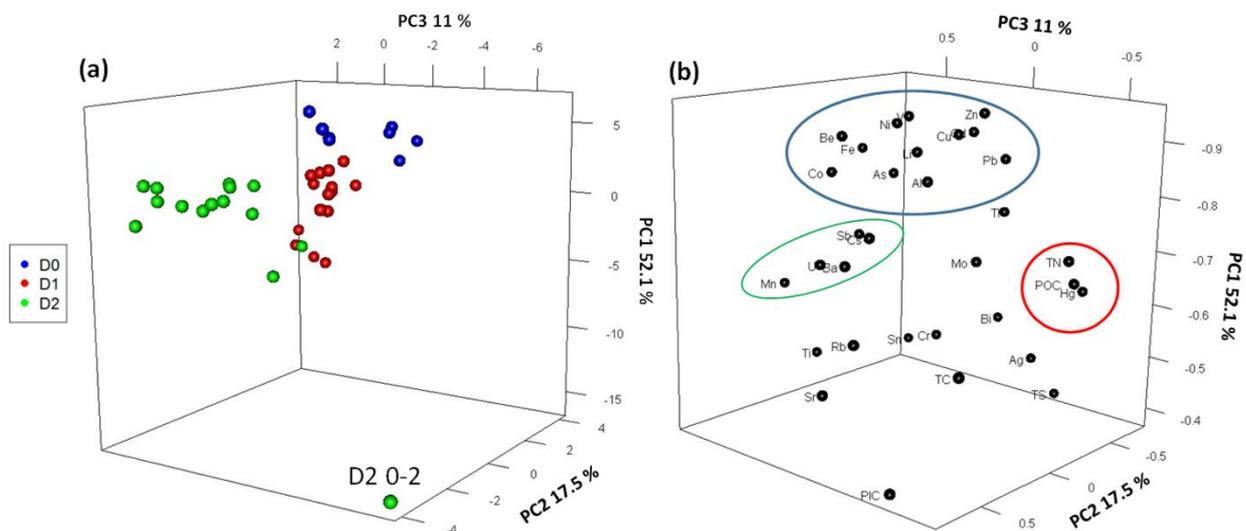


Figure III-12: 3D representation of the three principal components obtained by PCA treatment of the dataset for (a) the sediments samples of D0 (blue), D1 (red) and D2 (green) and (b) the 33 elements. The blue circle indicates elements driving D1 (blue circle), the red circle the correlation between Hg and POC and green circle elements driving D2.

The PCA (Figure III-12, b) showed that Hg is correlated with POC. Contaminants such as Pb, Cu, Cd and As were correlated with terrigenous elements such as Al, Li and Fe evidencing a terrigenous source. On the other hand, the PCA projection of samples showed the sediments were distributed along with terrigenous elements (Figure III-12, a). Moreover, the set of cores from D0 to D2 shift from terrigenous to a more marine influence (Mn, U, Ba, Sb, Sr, Rb), revealing a core gradient. A particular behaviour was observed at the first layer of D2 (Figure III-12), which is driven by PIC; Spearman's correlation also showed a strong correlation between PIC and all the studied elements in this specific layer.

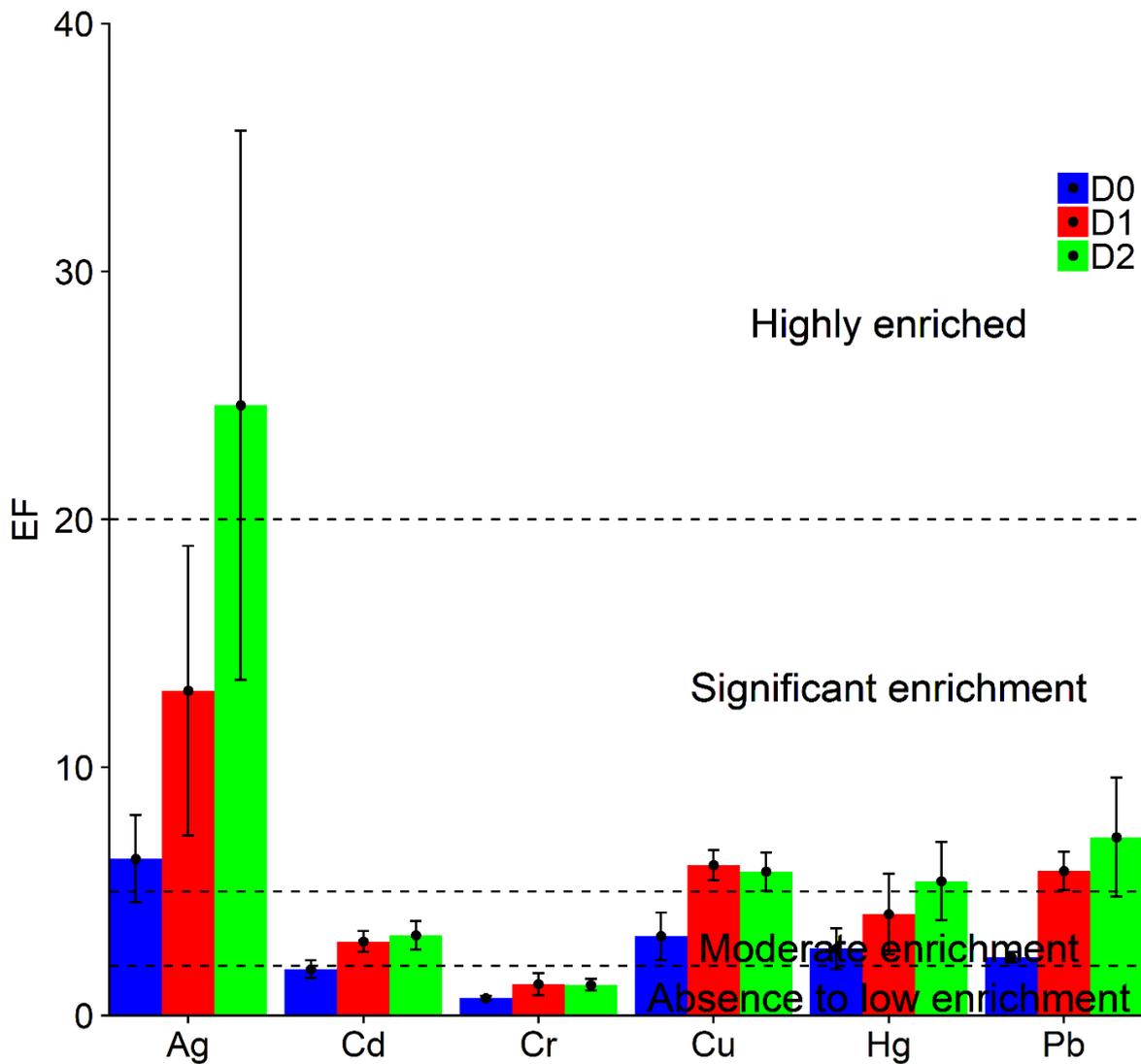


Figure III-13: Average and standard deviation of metal enrichment factor (EF) in three sediment cores: D0 (blue), D1 (red) and D2 (green). The dashed lines indicate four of the five categories cited in section 3.3.

Geochemical normalization was based on the concentration of a conservative element, aluminium was used for normalization for this study since it is the most commonly used in the geochemical literature (Kontas, 2008; Mahu et al., 2015; Prajith et al., 2016; Tessier et al., 2011). In addition, aluminium is non-reactive to diagenetic changes in sediments and is a lithophilic element associated with aluminosilicates. Enrichment factors calculated for Ag, Cd, Cr, Cu, Hg and Pb were presented in (Figure III-13). Enrichment factors of trace elements showed significant to moderate enrichment for Ag, Pb, Cu, Hg and Cd (Figure III-13). These sediments were enriched in metals in the following order: Ag > Pb > Cu > Hg > Cd > Cr. D2 and D1 were found to be more enriched than D0. EF values were detected above 20 (Highly Enriched) only for Ag at core D2. In addition, for all the elements cited, EF values indicated a significant enrichment even for Pb and Cu at D1 and D2 and for Hg at D2. Alternatively, there

was a moderate enrichment for Cu and Pb at D0 and Hg at D1 and D0. In contrast, no or minimal pollution was detected for Cr.

The total concentration of trace elements was not sufficient to estimate mobility of trace elements and their bioavailability in sediments by measurement. Instead, selective extractions were applied with HCl (1M), ascorbate (pH = 8.2) and NaOH (0.1M) in order to clarify the distribution of trace elements in the solid phase of the sediment (Audry et al., 2006). Average percentages of elemental extractability all along the sediment cores in the three points D0, D1 and D2 are presented in Figure III-14, representing the potential mobile fraction of an element (Leleyter and Baraud, 2005). Extraction with ascorbate provides basic information about easily reactive reducible Fe and Mn (oxy)hydroxides (Canavan et al., 2006), which are terminal electron acceptors in the OM degradation reaction and the bearing phases for trace elements in suboxic zone. Percentages of trace metals extracted with ascorbate were very low and tended to be negligible except for As. In this study, the order of extractable elements by ascorbate solution was $Cd \approx Cu \approx Ag \approx Pb < Cd < Cr < Co < As$. Along D0, the average percentage showed that As was the most extracted ($12.9 \pm 3.5\%$), then Co ($5.7 \pm 0.8\%$) and Cr ($1.9 \pm 0.3\%$) were slightly extracted with ascorbate solution. However, Pb, Cd, Cu and Ag were not extracted with ascorbate. Alkaline extraction was negligible for most of elements except for As, Cu and Cd. Arsenic was the most extracted element ($31.4 \pm 3.0\%$), then Cu ($7.4 \pm 2.0\%$) and Cd ($3.0 \pm 1.4\%$) were slightly extracted with alkaline extraction. The percentage extracted with HCl varied between 4% and 87% depending on the element. For example, in D2, arsenic was the least extracted element by HCl ($4.4 \pm 2.1\%$) compared to Cd ($56.2 \pm 6.5\%$) and Pb ($53.1 \pm 5.1\%$). Ag, Pb, Cd and Cu were the most extracted elements using HCl. For all the samples, the order of elements extracted using HCl was $As < Cr < Co < Cu < Ag < Pb \sim Cd$, similar to the order obtained in pyrite-rich sediment (Scholz and Neumann, 2007).

In the water column, oxygen measurements showed 99 - 85.1% saturation at the first meters of water column depth and oxygen was partially consumed (39% sat of O_2) below 3 m of water depth. In cores D0, D1 and D2, pH was around 8.0 ± 0.1 in surrounding column waters and fluctuated from 7.2 to 8.0 in interstitial waters. In sediment, redox potential values of interstitial water decreased slowly in D1 and D2 all along the core and reached -200 mV. Redox potential however decreased sharply from the surface to reach more negative values, -300 mV in D0 (Figure III-15).

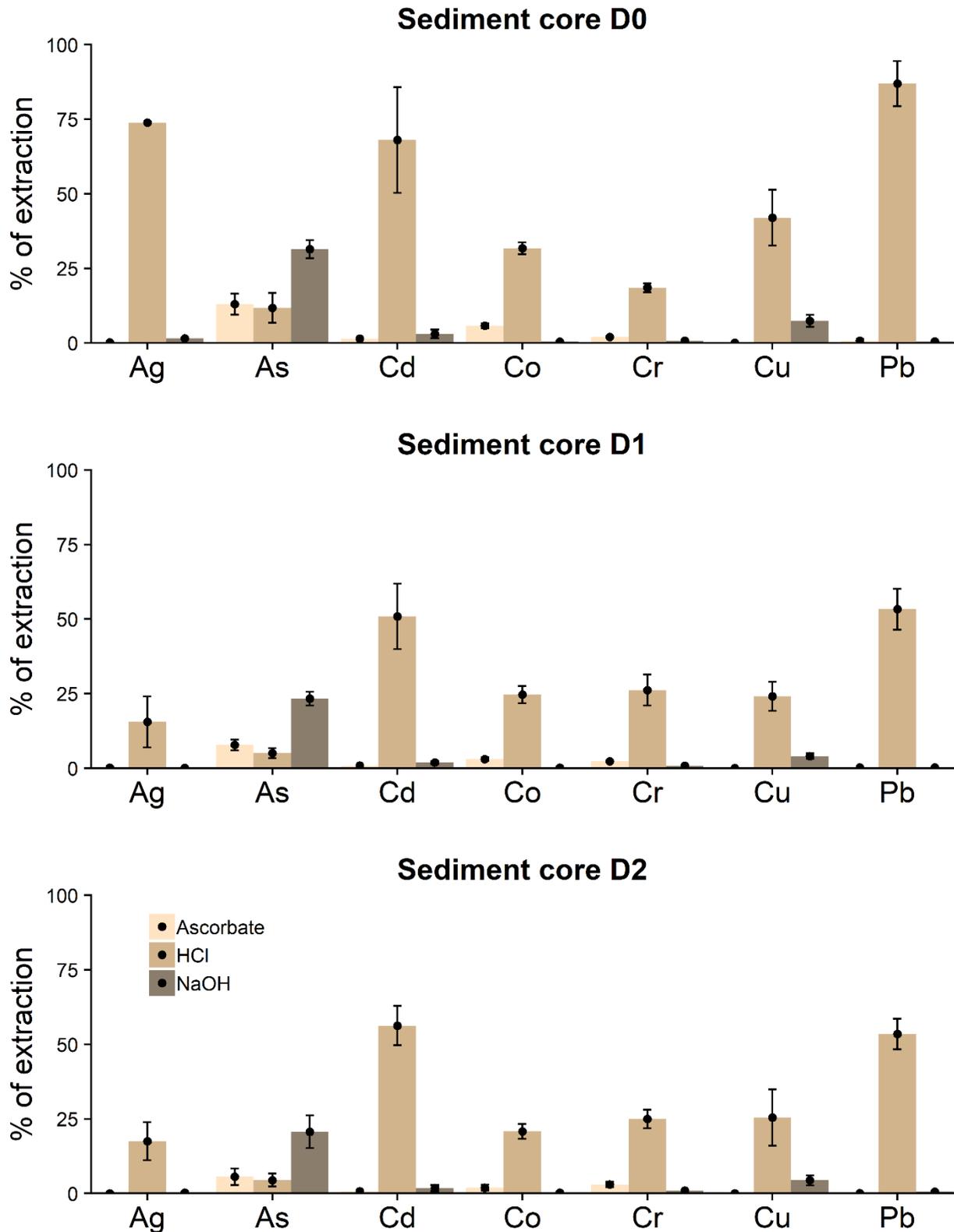


Figure III-14: Mean percentage of trace elements extracted with Ascorbate pH=8.2, HCl 1M and NaOH 0.1M for each sediment core D0, D1 and D2 all along sediment depth.

Dissolved organic carbon tended to increase with depth at D1 and D2, while in D0, DOC fluctuated while increasing with depth. NH_4^+ profiles at D1 and D0 increased with depth, unlike

D2 where a superficial peak is observed. DOC was correlated with NH_4^+ and PO_4^{3-} ($r^2 = 0.63$) only in D0. Mn (oxy)hydroxides reduction zones and the release of dissolved Mn occurred at upper layer in D2 (at -3 cm) and a little bit deeper in D0 and D1 (at -7 cm). At deeper sediment layers, Mn concentrations decreased sharply at D2 (at -5 cm) and D0 (at -10 cm), where it tended to be negligible. In contrast, Mn concentrations decreased slowly at D1 but never completely disappeared. Furthermore, in D0 and D2, pore water peaks of Fe appeared above the large solid phase Fe peaks, with the opposite occurring in D1. D0 showed a superficial peak at SWI interface with a concentration level of 680 nM (Figure III-15). For D2, dissolved Fe profile showed a superficial peak and Fe concentrations were very low compared to Fe contents in D0 and D1 with fluctuation between 1,000 and 3,000 nM (Figure III-15). The highest concentration of dissolved Fe (20 mM) was observed at D1 at - 11 cm of sediment depth (Figure III-15).

Concentrations of trace elements and DOC in column water did not vary significantly. In addition, a slight increase in the concentration of some elements (Pb, Cu, Co and As) was detected in the supernatant water. The D1 interstitial water sediment core showed superficial peaks of dissolved Pb in the oxic/suboxic boundary. A strong correlation was observed between Fe and Pb in D1 ($r^2 = 0.72$) and D2 ($r^2 = 0.86$). For dissolved Co, a sub-superficial layer peak was detected at D0 associated with Mn ($r^2 = 0.81$) and Fe (oxy)hydroxide ($r^2 = 0.61$) in the reduction zone. Conversely, dissolved Co profiles at D1 and D2 showed two peaks. The first peak at superficial (from 0 to 6 cm) or sub-superficial layers in D1 associated with Mn ($r^2 = 0.88$) and Fe (oxy)hydroxide reduction zone ($r^2 = 0.71$) and a weaker one with Mn oxides in D2 ($r^2 = 0.41$); the second peak was observed in a deeper layer associated with DOC, where a strong correlation was observed between Co and DOC in D1 and D2 ($r^2 = 0.80$). At D0 and D2, dissolved Cr profiles tended to increase with sediment depth.

However, at D1, dissolved Cr profile showed two peaks, one at sub-superficial layer and the second at deeper layer attached to DOC; dissolved Cr in these layers were correlated with DOC ($r^2 = 0.50$). For dissolved Cu, profiles showed a superficial peak in the three sediment cores D0 (-3 cm), D1 (-11 cm) and D2 (-3 cm). In D0 and D2, Cu was associated at the oxic/suboxic boundary in the Mn/Fe reduction zone and only with Fe reduction zone in D1. For dissolved As, profiles showed a superficial peak in the three sediment cores D0 (-5 cm), D1 (-5 cm) and D2 (-1 cm).

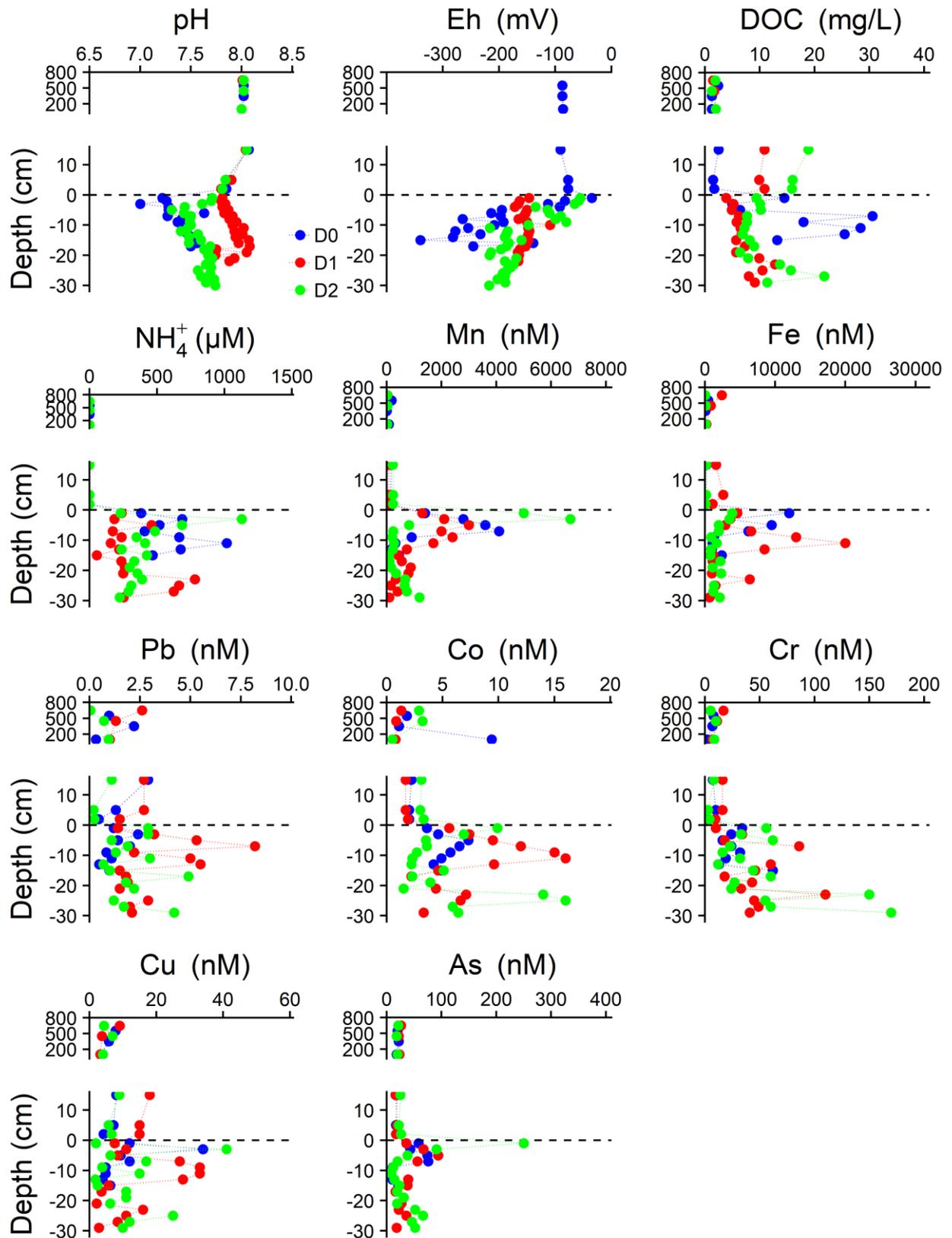


Figure III-15: pH, Eh, dissolved organic carbon, nutrients and dissolved trace element profiles in pore waters extracted from the three sediment cores D0 (blue), D1 (red) and D2 (green).

Discussion

Grain size affects the accumulation of metals in sediments and fine fraction promotes their accumulation (Blott S.J. and Pye K., 2001; Cauwet, 1987; Ujević et al., 2000). Mean percentage of grain size showed that the majority of particles were very coarse silt (20-50 μm) or very fine sand (50 – 200 μm) (*Supplementary information 1*) in the three sediment cores D0, D1 and D2. These results were co-variant with the mineralogy of the zone, rich in quartz, calcite and dolomite (Tableau III-4). Concentrations of elements such as Al, Rb, Fe, and Mn (Tableau III-4) at the three points indicated that the mineral composition seems constant during sedimentation processes. The significant correlation between elements such as Al/Fe, Al/Rb and Al/Mn in D0 and D1 reflects a common source for these elements and indicates a signature of terrigenous fine particles such as aluminosilicates and oxy-hydroxides; however, the source in D2 does not present a completely terrigenous source. These results could be related to extensive mixing of sediments or to the influence of alluvial continental deposits by the Beirut River (Abi-Ghanem et al., 2009), as such deposits occur with the run-off from the Beirut River after important episodes of precipitation. The ascorbate and HCl extraction results confirmed the signature of the terrigenous source. The ascorbate extraction showed an accumulation of Fe and Mn, which corresponds to Fe/Mn (oxy)hydroxide (Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2013). In addition, results of ascorbate extraction of Al, Mn and Fe were low compared to those of acid extraction but they showed the same trend and they were strongly correlated in sediment cores D0 ($r^2 = 0.83$) and D1 ($r^2 = 0.99$), but less in D2 ($r^2 = 0.45$) (*Supplementary information 5*). The difference could be due to the presence of oxides, carbonates and monosulfide minerals in the sediments (Dang et al., 2014b; Haese et al., 2000). The highest POC content detected at the superficial layer of D2 (Figure III-11) indicated superficial enrichment, supported by the highest dissolved organic carbon in the supernatant waters at D2, then a slight decrease with depth (Figure III-15). This could be related to terrestrial OM inputs from rivers, urban sewage discharge or biological production (Álvarez-Iglesias et al., 2006). POC profiles in D0 and D1 present a lower starting point than D2, but also decreased with depth. The vertical variation of the trace elements presented in Figure III-11 showed the disrupted profiles for all elements studied all along the depth. The disruption probably involves a process of sediment mixing or resuspension, which may be due to the bay being a well-known docking area. The Spearman's correlation showed a significant positive

correlation between concentrations of Al, Fe and the anthropogenic trace elements (Cd, Pb, Co, Cu and As) in the bay (Figure III-10) and not Ag, which was slightly correlated with POC (Figure III-10). The data indicate that the primary accumulation of trace elements in the bay was governed by deposition of terrigenous material, particularly particles associated with terrigenous organic matter and Fe and Mn oxides and (oxy)hydroxides.

Comparing concentrations of these trace elements in the three sediment cores to background level in the upper continental crust (UCC) given by Wedepohl, 1995 (Tableau III-3), the sediments in the area showed a high mean content for all elements except for Cd, where concentrations in the sediments were lower than those in the UCC. Compared to other studies in the Mediterranean Sea or outside (Tableau III-3), the sediments were highly contaminated, particularly with Ag, Cd, Pb, Cu and Hg. High concentrations of trace elements were observed especially in sediment core D2. The superficial enrichment of trace elements and the strong correlation between trace elements and high content of POC and Fe detected in the superficial layer of sediment at station D2 indicated that these elements could have terrestrial inputs from the river or point source input. The core was collected in front of fuel containers and an industrial effluent and in the vicinity of ships, which could be a source of pollution. The results were confirmed with the EF values (Figure III-13) and indicate the influence of industrial activities in the bay and the presence of solid waste. This significant pollution could also be due to Cu- or Pb-based antifouling paints or to inputs arising from boat repainting (Burton et al., 2005). It should be noted that the industrial effluents and urban storm water runoff that the Beirut River transports without any treatment to the bay from the urban region could be a major source of trace metal pollution. It could also be due to resuspension of sediment as the area is home to numerous activities such as the raising of navy shipwrecks, and this may be reflected in a homogeneous distribution of metals (Briant et al., 2013). All the results confirmed the moderate and significant level of contamination in St Georges Bay sediments and a high level of Ag contamination. In addition, PCA results confirmed that the sediments of the three stations followed the contaminant elements, which were correlated with terrigenous elements (clay-component elements Al and Fe) showing a contamination all down the core except for the first layer of D2. These sediments had mostly anthropogenic origins from terrestrial inputs, which can be the Beirut River or industrial effluents in this region. Such results confirmed the contamination of St Georges Bay with Pb, Cd, Cu, Cd, As and particularly

Ag. The elements studied showed a clear correlation between the anthropogenic and terrigenous and this could be related to their mixed origins and a significant contamination compared to the background level.

The results of the chemical extraction of trace elements appeared to be similar in the three sediments cores. More trace elements (Ag, Cd, Pb, Co, Cr and Cu) were extracted with acid extraction, indicating they are mostly associated with exchangeable-carbonates or oxides. Moreover, acid extraction in these superficial layers showed the highest percentage of extraction, indicating dominance in the first layers of oxides and carbonates (Dang et al., 2015a; Larrose et al., 2010). The high acid extraction percentage observed for Cu correspond to Cu desorption from organic sites and Cu release from oxides (Adamo et al., 2005). Indeed, alkaline extraction showed a high percentage in the superficial layer, especially for Cu ($6.12\% \pm 2.49$) but also for As ($27.62\% \pm 6.50$) and slightly for Ag ($0.66\% \pm 0.81$) and Cd ($2.26\% \pm 0.70$). Arsenic was the most extracted element with alkaline solution. In addition, Cu was slightly extracted by alkaline extraction. This alkaline extraction of As and Cu could be attributed to the stable and soluble complexes formed with organic matter. As for Cd, it could be attributed to the control of OM on the biogeochemistry of Cd (Dang et al., 2015a; Ho et al., 2012). As, Co, Cr and Cd were slightly extracted with ascorbate, suggesting an interaction between these elements and Mn/Fe (oxy)hydroxide fraction but the contribution of other phases such as FeS is not negligible (Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2013). These results confirmed the association of the studied trace elements to terrigenous OM and Fe and Mn oxides and (oxy)hydroxides which could be transported by the Beirut River, industrial effluents or Beirut Harbour activities.

At the three sites, pH was around 8, which is the common range for marine sediments (Burton et al., 2005) and is a well-known factor that influences trace metal transfer behaviour in sediments (Peng et al., 2009). At the three points, sediments were strongly reduced (Figure III-15) and reflected completely anoxic sediments (Burton et al., 2005) starting from -14 cm of sediment depth in D1 and D2. During early diagenesis, the distribution of major/minor and trace elements between pore waters and sediments is affected by a set of complex processes (Heggie and Lewis, 1984). Many factors such as redox zones or biogenic material can lead to the removal and/or release of elements from pore waters (Shaw et al., 1990). The common diagenetic sequence was clearly noticeable in the three sediment cores. Dissolved organic

carbon (DOC) tended to increase with depth in the three sediment cores, perhaps due to the mobilization of particulate carbon to the water. Ammonium profiles showed peaks at different sediment depths, i.e., at -10 cm for D0, and below -20 cm for D1, which indicates sub-oxic degradation (Haese et al., 2000), unlike D2, where a peak was observed directly at superficial layer. The decrease of POC (Figure III-11) in sediments and the increase of PO_4^{3-} (*Data not shown*), NH_4^+ and DOC with depth (Figure III-15) in pore waters reflected directly the degradation of OM deriving primary and secondary redox reactions (Anschutz et al., 2007; Rigaud et al., 2013). A high mobilization of Mn/Fe occurred below the sediment-water interface (SWI) due to the reduction of Mn/Fe (oxy)hydroxides and released Mn^{2+} and Fe^{2+} into the pore waters (Figure III-15). The release in the Mn reduction zone was attributed to the release of metals associated with Mn oxides in the solid phase (Shaw et al., 1990). Fe (oxy)hydroxides reduction zones occurred after Mn oxide reduction but the order changed or sometimes overlapped, depending on inputs of reactive OM and bioavailability of Fe(oxy)hydroxides in the sediments (Canavan et al. 2006; Canfield et al. 1993b).

Depending on the sediment core, the release of trace elements was just below the SWI and occurs in the Fe and/or Mn (oxy)hydroxide reduction zone. Concentrations of trace elements in pore waters were higher than in the overlying water (Figure III-15), indicating a possible diffusive flux from sediment to the water column (Rigaud et al., 2013). Dissolved Co profiles in the sediments and pore waters showed that Co was released in pore waters during reduction of Mn/Fe (oxy)hydroxide (Figure III-15), indicating that Co was adsorbed onto manganese (oxy)hydroxide phases in the sediments as evidenced in different studies (Achterberg et al., 1997; Heggie and Lewis, 1984; Tankere-Muller et al., 2007). These results were confirmed with the strong correlation between Co and Mn or Fe; moreover, Co was mostly extracted with acid extraction. The second peak observed in station D1 (-27 cm) and D2 (-25 cm) was strongly correlated with DOC in deeper layer. Furthermore, Co was also slightly extracted with alkaline extraction, indicating that Co could be complexed to organic matter as described by various studies (Algeo and Maynard, 2004; Zhang et al., 1990) which showed the affinity of cobalt to humic substances and organic ligands. Dissolved Cr profiles tended to increase with sediment depth, except for D1, where two peaks, at a sub-superficial layer (-11 cm) and at a deeper layer (-27 cm) are present and associated with DOC. The release of Cr in the superficial layer was due to Mn/Fe (oxy)hydroxide reduction. The increase of

dissolved Cr concentrations in pore waters also corresponded to an increase in both DOC and Cr concentrations in sediments (Figure III-11 and Figure III-15) and to a slight increase in Cr_{Asc} and Cr_{NaOH} profiles with depth (*Supplementary information 6*). Given this behaviour, we could predict a strong affinity of Cr with OM and the presence of humic complexes (Shaw et al., 1990). The release of metals at the SWI and/or in the reduction zone of Mn was attributed to biogenic materials or degradation of particles that contain metals (Shaw et al., 1990). Release of Cu into pore waters occurred in the Mn/Fe reduction zone, which indicated that Cu was released from organic matter or from reductive dissolution of Fe (oxy)hydroxide in oxic/suboxic surface layer of the sediment. In the sediment, Cu is normally associated with fresh and easily metabolizable organic matter or adsorption onto particulate Mn/Fe (oxy)hydroxides (Algeo and Maynard, 2004; Scholz and Neumann, 2007). This hypothesis was also supported with the results of acid and alkaline extraction and the strong correlation between Cu and Fe ($r^2=0.76$) in the sediment of the three sediment cores. The negligible values of Cu_{Asc} in the four sediment cores indicated the Cu does not associate with reducible fraction (amorphous Fe oxides). The release of dissolved arsenic that occurred just below the SWI in the three cores was related to the reductive dissolution of Mn/Fe (oxy)hydroxide into pore waters in the form of As(III) and/or As(V), as confirmed by the As extracted using ascorbate and acid. This behaviour was similar to that observed in other studies (Chaillou et al., 2003; Couture et al., 2010; Dang et al., 2014b). The second peak observed at deep layers of D1 (-27 cm) and D2 (-25 cm) (Figure III-15) could be linked to the presence of fresh organic matter from a different source as there is a strong correlation between DOC and As in deep layers; moreover, As was mostly extracted with alkaline solution. Pb was mobilized near the SWI or at intermediate layer in the three cores during the reactive Fe oxides reduction or the aerobic degradation of organic matter. In addition, Pb was only extracted with acid extraction (Figure III-14) confirming the release from these carrier phases and participating in the cycle of Fe dissolution, diffusion and re-precipitation (Gobeil and Silverberg, 1989).

Conclusion

This study confirmed the significant contamination of the St Georges Bay sediments, which present significant (Hg, Cu, Pb) or high (Ag) levels compared to the marine background and to upper continental crust levels and the EF values showed a significant to moderate enrichment, especially for Ag, Pb, Cu, Hg and Cd, in decreasing order. The principal component analysis

showed that the contaminants were associated with terrigenous inputs and a contamination gradient from D0 to D2. This pollution or inputs of contaminants are due to numerous anthropogenic activities in the area such as the discharge of industrial effluent and untreated wastewater and intense maritime activity. Moreover, this maritime activity has contributed to the resuspension of sediments, which modified and altered the diagenetic sequences. Selective extraction (acid, ascorbate and alkaline) indicated the carrier phases of the studied trace elements (organic matter and Mn/Fe oxides) and evidenced the mobility of trace elements in the sediments. More specifically, the main diagenetic processes influencing the remobilization of elements in pore waters were Mn/Fe (oxy)hydroxide reduction, as proven with the release of dissolved trace elements through these phases. The study of a spatial distribution of trace metals in the bay and along the Beirut River appears to be a necessity to identify more properly the source of inputs of the trace metals examined in this study.

III.2.2. Bilan de cette section

Ce travail a été consacré à l'étude de la mobilité des ETMM dans des sédiments. Il a confirmé la contamination importante des sédiments de la baie St-Georges en Hg, Cu, Pb et significativement en Ag résultante de l'activité industrielle à proximité de la baie (Figure II-1), de rejet des activités urbaines non traitées et de l'activité maritime dans cette baie. Cette dernière contribue à la remise en suspension des sédiments et à altérer les séquences diagénétiques. Ce travail a également montré que les phases porteuses tels que la matière organique et les (oxy)hydroxydes de Mn/Fe semblent contrôler la mobilité des ETMM dans les sédiments suboxiques. Une étude d'une distribution spatiale des ETMM dans la baie et le long de la rivière Beyrouth semble être une nécessité pour identifier plus correctement la source des apports en ETMM, ainsi que, la réactivité de la MO.

III.3. Caractérisation de la matière organique dissoute fluorescente dans la Baie de St-Georges - Liban

Les principaux objectifs de cette partie sont : 1) d'étudier la dynamique de la MO le long des sédiments de surface de la rivière à la baie, 2) d'étudier la dynamique de la MO de la colonne d'eau et des sédiments dans les compartiments dissous et particulaire ; 3) de comprendre le devenir des MODC et des MODF dans la baie de St-Georges. La caractérisation de la matière organique dissoute fluorescente (MODF) dans les eaux interstitielles et les sédiments marins sera utilisée pour identifier, si cela est possible, les sources de la MO et le cycle/processus de la MODF entre la phase solide des sédiments et les eaux interstitielles. Dans un premier temps, les résultats du carbone organique dissous (COD) dans la colonne d'eau, les eaux interstitielles et les eaux douces seront présentés, puis les résultats d'extraction de la matière organique des sédiments de rivière et marins de la baie de St-Georges. Dans un second temps, les résultats issus de la spectroscopie UV/Vis et la fluorescence 3D seront exposés.

III.3.1. Description de la MO dissoute et particulaire

III.3.1.1. Le carbone organique dissous dans les eaux fluviales et marines

Le long du transect, la concentration de COD diminue de la source (31,1 mg_C.L⁻¹ à B_00) à l'estuaire de la rivière (7,7 mg_C.L⁻¹ à B_03) et atteint une teneur de 2,6 ± 1,4 mg_C.L⁻¹ dans l'eau de surface dans la baie, sauf au point B_06 (13,5 mg_C.L⁻¹) (Figure III-6, D). Les concentrations de COD dans les colonnes d'eau jusqu'à 20 cm du fond sont de l'ordre de ~ 1 mg_C.L⁻¹. Il en est de même pour les eaux surnageantes de D0. Pour les eaux surnageantes de D1 et D2, les valeurs sont élevées (respectivement 10 mg_C.L⁻¹ et 18 mg_C.L⁻¹) et proches des valeurs mesurées dans les eaux interstitielles correspondantes (Figure III-15). Dans les EI des carottes sédimentaires (Figure III-15) le carbone organique dissous (COD) a tendance à augmenter avec la profondeur. Cependant, les EI de surface de D1 et D2 présentent de fortes valeurs en surface pour décroître rapidement à - 5 cm. Les EI de D0 de - 5 à - 15 cm sont concentrées (> 15 mg_C.L⁻¹) par rapport à D1 et D2.

III.3.1.2. Comportement de la matière organique dans les sédiments fluviaux et marins

La Figure III-16 présente les mesures faites sur les solides et sur les matières organiques extraite des sédiments de surface, en partant de l'amont de la rivière (B_00) jusqu'au point le plus éloigné dans la baie de St-Georges (B_13). Le COP, en % présente des valeurs faibles en B_00 et B_01 puis augmente pour atteindre une valeur de 0,3 % à partir de B_03. A l'exception de la station B_06 qui présente une anomalie (COP = 1,1 %), la valeur est constante jusqu'au point B_11 où le COP augmente pour atteindre 0,7 % en B_13. Les valeurs de CT par contre sont nettement plus variable de B_00 à B_06, avec un minimum de 0,7 % en B_01 et un maximum de 10 % en B_03. Au-delà de B_06, la valeur de CT reste relativement constante autour de 5 % (Figure III-16).

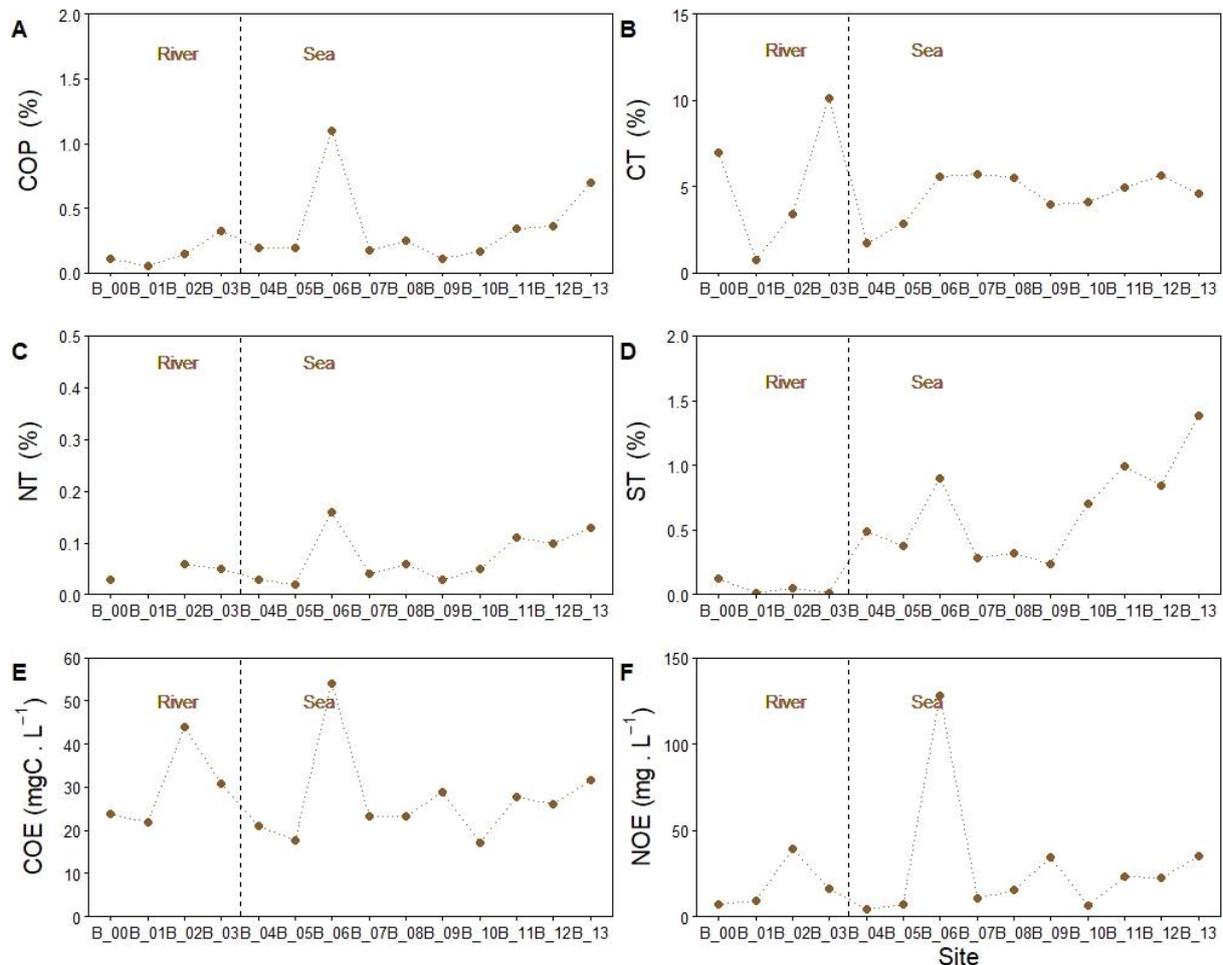


Figure III-16: Pourcentages de carbone organique particulaire (COP, A), carbone total (CT, B), azote total (NT, C), soufre total (ST, D), carbone organique extrait au NaOH (COE, E) et azote extrait au NaOH (NOE, F) le long du transect fluvial et marin des sédiments superficiels

En ce qui concerne la teneur en azote total (NT) (Figure III-16, C), le comportement est similaire à celui du COP avec la même anomalie en B_06, et une augmentation de la valeur de NT à partir de B_10. Le long du transect, de la rivière vers la mer (Figure III-16), le pourcentage de ST augmente d'environ 0,1 % (dans la rivière) pour atteindre 1,5 % (dans la mer). Les extractions de COE et NOE des sédiments de surface, le long du transect, sont présentées Figure III-16, F et G. La concentration de matière organique extraite des sédiments est en moyenne autour de $\sim 25 \text{ mg}_C.L^{-1}$ de carbone. Les stations B_02 et B_03 dans une moindre mesure, et la station B_06 montrent des valeurs de COE de l'ordre de 44, 30 et 54 $\text{mg}_C.L^{-1}$, respectivement. De même, la concentration d'azote organique extrait (NOE) reste autour de $10 \text{ mg}_C.L^{-1}$ avec une augmentation globale de la rivière vers la baie. Les stations B_02, B_03 et B_06 présentent des valeurs plus fortes.

Les profils de CT, COP, NT, ST, NOE et de COE dans les trois carottes sédimentaires sont présentés Figure III-17. Le COP et le NT (Figure III-17, A et C) semblent constants et inférieurs à 0,5 % et 0,1 % respectivement, à l'exception de la station D2 où les deux premières couches présentent des valeurs de 3,3 % et 1 % pour le COP et 0,7 % et 0,2 % pour le NT. À la station D0, la valeur de CT (CI + COP) reste constante jusqu'à 10 cm ($\sim 5,9 \%$), puis décroît à 3 %. Les valeurs pour D1 oscillent avec des maximums à - 8 et - 25 cm, et une valeur faible à - 15 cm. À la station D2, le CT décroît régulièrement de la surface (10 %) vers le fond (2,5 %). Le COP représente un faible pourcentage du CT, en moyenne $0,22 \pm 0,03 \%$ ce qui est faible par rapport à celles trouvées dans la baie de Soline en Croatie (2 – 4 %) (Kljaković-Gašpić et al., 2009).

Les profils de carbone organique extrait (COE) montrent une plus grande extraction pour une même quantité de sédiment dans les premières couches à D2 ($140 \text{ mg}_C.L^{-1}$) par rapport à D1 ($48 \text{ mg}_C.L^{-1}$) et à D0 ($44 \text{ mg}_C.L^{-1}$). Les profils de COE aux stations D1 et D2 diminuent avec la profondeur, alors que pour la station D0, les valeurs restent constantes. Le même comportement est observé pour le NOE (Figure III-17, G) où le profil D2 présente une extraction d'azote organique plus importante que pour D0 et D1 sur les trois premières couches de sédiments de surface.

Au final, seule la station D2 montre une concentration élevée dans la couche superficielle pour le COP, CT, NT, ST, COE, NOE. Pour toutes les stations, on observe une décroissance rapide vers une concentration constante en fonction de la profondeur pour le COE et NOE.

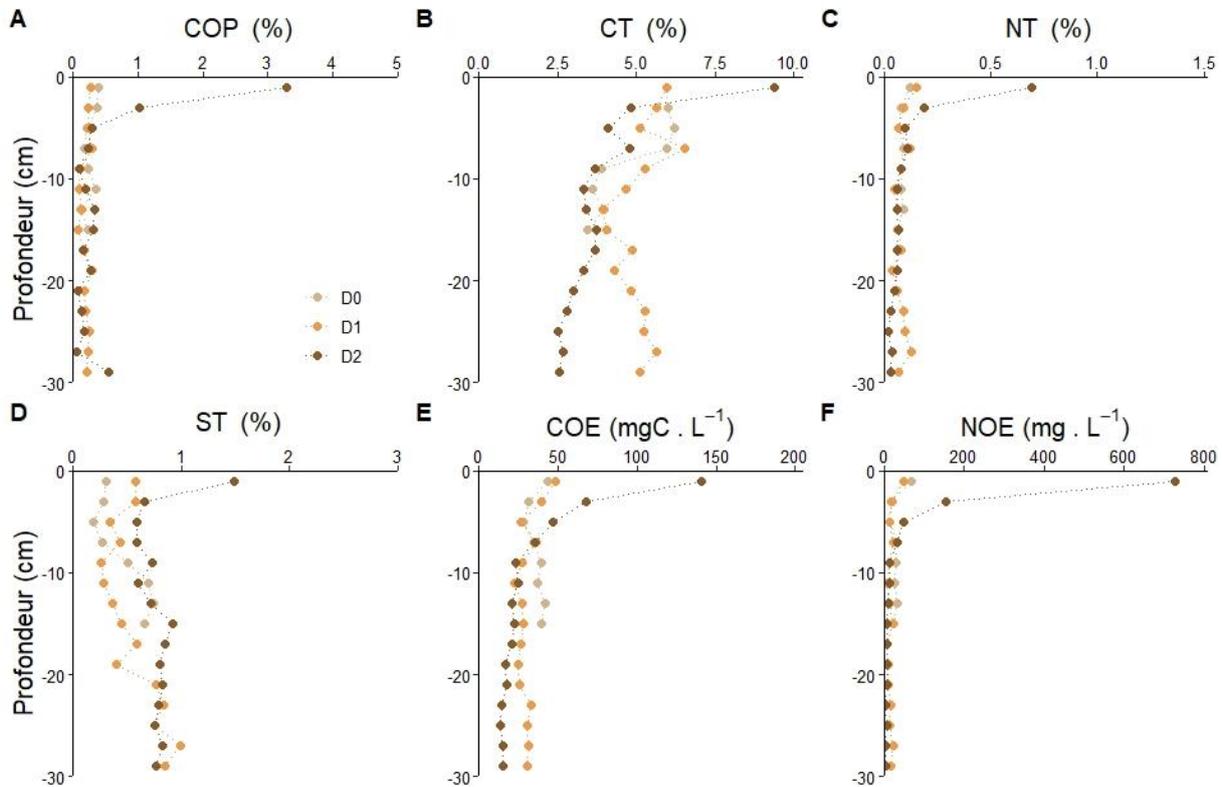


Figure III-17: Pourcentages de carbone organique total (COT, A), carbone total (CT, B), azote total (NT, C), soufre total (ST, D), matière organique extraite (COE, E) et azote extrait (NOE, F) dans les trois carottes de sédiment D0, D1 et D2.

III.3.1.3. Propriétés de fluorescence des matières organiques sédimentaires.

III.3.1.3.1. Identification des composants par CP/PARAFAC

CP/PARAFAC est un outil statistique qui permet de décomposer les matrices d'excitation et d'émissions de fluorescence, afin d'identifier les composants fluorescents de la matière organique. En augmentant la taille du jeu de données, CP/PARAFAC a tendance à diminuer le nombre de composants indépendants (Zhao, 2011). Après plusieurs essais préalables, il a été décidé d'étudier les propriétés de la MODF dans les différents compartiments et d'effectuer la décomposition CP/PARAFAC en utilisant trois ensembles de données différents pour ne pas perdre d'information tout en gardant la capacité de comparer les échantillons entre eux. Les groupes de l'ensemble de données choisis sont les suivants :

1. Le 1^{er} ensemble (1) est le transect fluvial, qui contiendra les MEEF des eaux de surface et des MOE des sédiments superficiels de la rivière (stations B_00 à B_03). Les données correspondant à ce groupe auront l'indice RIV (Figure III-18). Le nombre de matrices décomposées dans cet ensemble est de 7.
2. Le 2^{ème} ensemble (2) est le transect marin, qui contiendra les MEEF des eaux de surface et MOE des sédiments superficiels (stations B_04 à B_13). Les données correspondant à ce groupe auront l'indice MAR (Figure III-18). Le nombre de matrices décomposées dans cet ensemble est de 20.

Rivière (7)	Mer (20)	D0 (22)	D1 (36)	D2 (36)
Eau de Surface (3)	Eau de Surface (10)	Eau de Surface (6)	Eau de Surface (6)	Eau de Surface (6)
Sédiment MOE (4)	Sédiment MOE (10)	Sédiment MOE (8)	Sédiment MOE (15)	Sédiment MOE (15)
Sédiment EI	Sédiment EI	Sédiment EI (8)	Sédiment EI (15)	Sédiment EI (15)

Figure III-18: Schéma visualisant l'ensemble de données RIV, MAR, D0, D1 et D2 décomposés par CP/PARAFAC. Le nombre des MEEF décomposées est indiqué entre parenthèses.

3. Le 3^{ème} ensemble (3) concerne les profils sédimentaires. Ce groupe sera sous-divisé en trois jeux de données : 3a, 3b et 3c respectivement pour les stations D0, D1 et D2. Chacun regroupe les données de la MOE des sédiments + EI + colonne d'eau (CE) + eau surnageant (ES), et aura respectivement l'indice D0, D1 et D2 (Figure III-18). Le nombre de matrices décomposées pour le sous-groupe 3a est 22 et celui des sous-groupes 3b et 3c est 36.

Le Tableau III-5 présente les ensembles de données et montre les résultats obtenus par CP/PARAFAC pour les couples de longueurs d'onde d'excitation et d'émission pour le pic principal et son épaulement. Trois composants ont été extraits avec le modèle CP/PARAFAC pour chaque ensemble de données pour un CORCONDIA (> 60 %). Cela permet une comparaison des composants trouvés. Chaque composant C1, C2 ou C3 est décrit par la position de son maximum d'intensité (Ex, Em) et s'il y a lieu par la position d'un pic secondaire indiqué entre parenthèses. La Figure III-19 présente les composants C1, C2 et C3 pour les

ensembles de données RIV et MAR. La Figure III-20 présente les composants C1, C2 et C3 pour les ensembles de données D0 (3a), D1 (3b) et D2 (3c).

Tableau III-5: Fluorescence (épaulement) maximum dans les colonnes d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments des trois carottes sédimentaires D0, D1 et D2 de la baie St-Georges, le long du transect fluvial et marin. Les différentes couleurs indiquent les quatre composants obtenus, chaque couleur indique un type de composant ou un domaine commun.

Ensemble de données (nombre de MEE)	Numéro de jeu de données	C1		C2		C3	
		Ex _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	Ex _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	Ex _{max} (nm)	Em _{max} (nm)
Transect fluvial (9) (RIV)	1	240(285)	355	320	395	270(360)	475
Transect marin (20) (MAR)	2	315	395	(275)350	470	235	400
D0 (22)	3a	315	390	(270)330	450	280(395)	500
D1 (36)	3b	315	390	(265)325	445	(275)380	495
D2 (36)	3c	320	395	(270)355	470	280	360

Les résultats des décompositions CP/PARAFAC sont les suivants :

- 1) L'ensemble des données du transect fluvial (RIV) présente trois composants pour CONCORDIA de 94 % (Figure III-19) C1_{RIV}, C2_{RIV} et C3_{RIV}. Le composant C1_{RIV} possède un maximum à Ex/Em = 240(285)/355 nm, le composant C2_{RIV} un maximum à Ex/Em = 320/395 nm et le composant C3_{RIV} un maximum à Ex/Em = 270(360)/475 nm (Tableau III-5, ligne 1).
- 2) L'ensemble des données du transect marin (MAR) présente également trois composants pour CONCORDIA de 82 % (Figure III-19). Le composant C1_{MAR} possède un maximum à Ex/Em = 315/395 nm, le composant C2_{MAR} un maximum à Ex/Em = 275(350)/470 nm (Tableau III-5, ligne 2). Cependant, le troisième composant C3_{MAR} montre un positionnement spectral décalé vers le rouge (effet bathochrome) à Ex/Em = 235/400 nm et présente le même domaine d'excitation que C1_{RIV} (Tableau III-5, ligne 2).

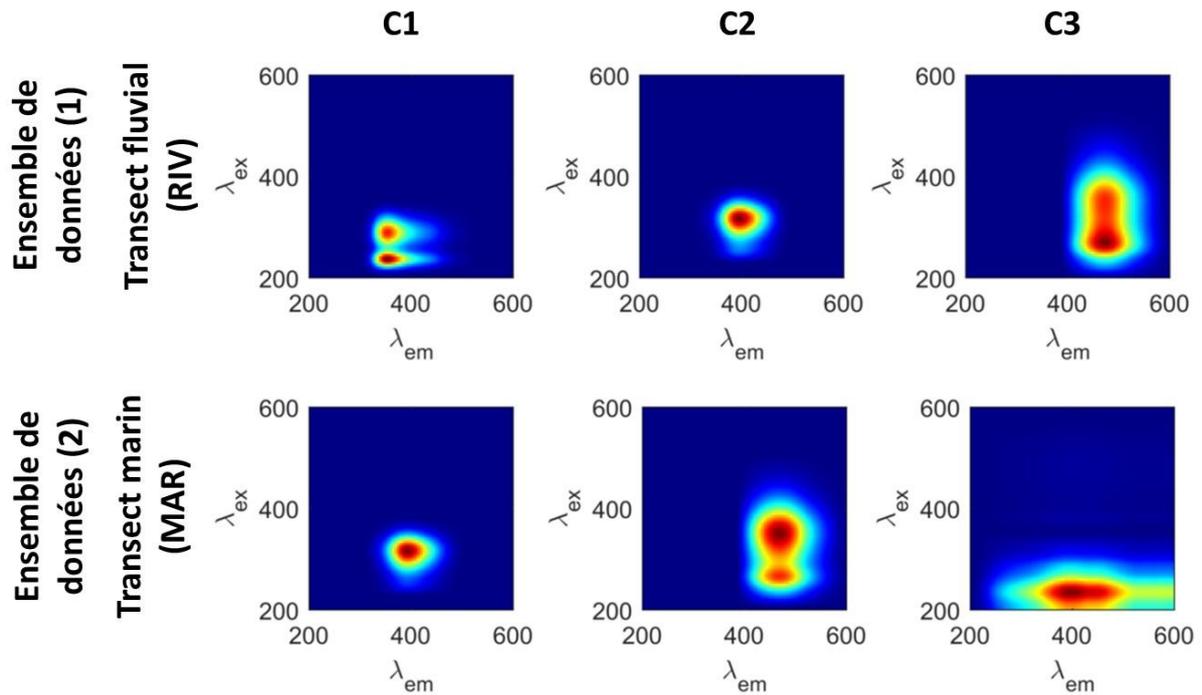


Figure III-19: MEEF des trois composants obtenus de la décomposition CP/PARAFAC des échantillons des eaux de surface et des sédiments superficiels extraits du transect (fluvial et marin) (ensemble de données (1) et (2)).

3) Le troisième ensemble des données subdivisé en trois groupes donne :

- a) Le 1^{er} sous-groupe D0 est décomposé pour CORCONDIA de 68 % avec trois composants (Figure III-20). Le composant C1_{D0} possède un maximum à Ex/Em = 315/395 nm et le composant C2_{D0} un maximum à Ex/Em = 270(330)/450 nm et le composant C3_{D0} possède un maximum à Ex/Em = 280(395)/500 nm. (Tableau III-5, ligne 3).
- b) Le 2^{ème} sous-groupe D1 est décomposé pour CORCONDIA de 76 % avec trois composants (Figure III-20). Le composant C1_{D1} possède un maximum à Ex/Em = 315/390 nm, le composant C2_{D1} un maximum à Ex/Em = (265)325/445 nm et le composant C3_{D1} possède un maximum à Ex/Em = (275)380/495 nm (Tableau III-5, ligne 4).
- c) Le 3^{ème} sous-groupe D2 est décomposé pour CORCONDIA de 81 % avec trois composants (Figure III-20). Le composant C1_{D2} possède un maximum à Ex/Em = (255)320/395 nm, le composant C2_{D2} un maximum à Ex/Em = (270)355/470 nm et le composant C3_{D2} possède un maximum à Ex/Em = 280/360 nm (Tableau III-5, ligne 5).

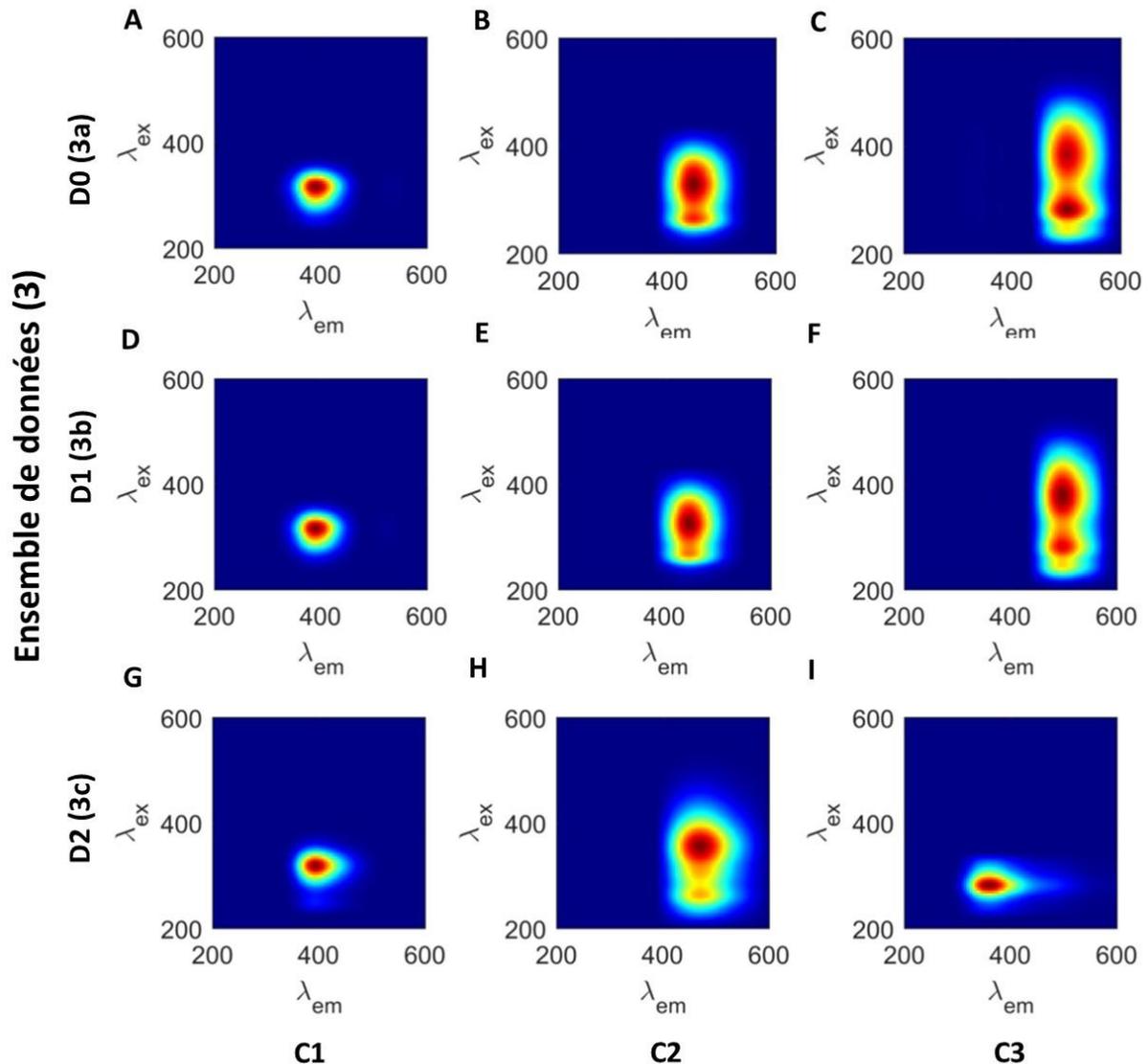


Figure III-20: MEEF des composants obtenus de l'ensemble de données (3) constitué des eaux interstitielles et de la matière organique extraite des sédiments des trois carottes sédimentaires D0, D1 et D2 dans la baie de St-Georges - Liban.

Une comparaison des MEEF avec des études antérieures (Coble, 1996; Murphy et al., 2011; Stedmon et al., 2003; Yan et al., 2018) est effectuée pour identifier les quatre différents types de fluorophores obtenus.

- Les composants C1_{MAR}, C1_{D0}, C1_{D1}, C1_{D2} et C2_{RIV} (Tableau III-5, fond rouge) montrent un pic commun Ex/Em = 315-320/390-395 nm. Ces composants correspondent à des fluorophores de type humique - marin (pic M) suivant la classification de Coble (1996).
- Les composants C2_{MAR}, C2_{D0}, C2_{D1}, C2_{D2} et C3_{RIV} (Tableau III-5, fond bleu) montrent un pic commun Ex/Em = 325-360/445-475 nm. Ces composants correspondent à des fluorophores terrestres de type humique - terrestre (pic C) (Stedmon et al., 2003).

- Les composants C3_{D1} et C3_{D0} (Tableau III-5, fond jaune) montrent un pic commun Ex/Em = 275-280/495-500 nm ressemblant à un fluorophore de type humique - terrestre (pic A) associé à une activité biologique (autochtone) (Fellman et al., 2010).
- Les composants C1_{RIV} et C3_{D2} (Tableau III-5, fond violet) présentent un pic commun Ex/Em = 240-280/355-360 nm ressemblant à un fluorophore de type tryptophane (pic T) dérivé d'un processus autochtone (Murphy et al., 2008) ou éventuellement libéré des sédiments au début de la diagenèse précoce (Fu et al., 2006).
- Le composant C3_{MAR} (Tableau III-5, fond vert) présente un pic à Ex/Em = 235/400 qui correspond à un fluorophore de type humique - d'origine microbienne (pic G) selon Murphy et al. (2011). Selon Stedmon and Markager (2005b), ce composant correspond à un fluorophore de type humique - like qui se trouve dans les eaux usées et les bassins agricoles.

Afin de simplifier par la suite l'interprétation et la discussion, nous allons regrouper C1_{MAR}, C1_{D0}, C1_{D1}, C1_{D2} et C2_{RIV} sous la dénomination « pic M_x » (x = D0, D1, D2, MAR ou RIV) et les composants C2_{MAR}, C2_{D0}, C2_{D1}, C2_{D2} et C3_{RIV} sous la dénomination « pic C_x ». De même, nous allons regrouper C3_{D1} et C3_{D0} sous la dénomination « pic A_x » et C1_{RIV} et C3_{D2} sous la dénomination « pic T_x ».

III.3.1.3.2. Evolution des composants CP/PARAFAC

L'évolution des composants fluorescents le long du transect est présentée Figure III-21. Les graphiques A, B, C et D présentent la contribution de M_{x-SURF}, C_{x-SURF}, T_{x-SURF} et M_{x-SURF}/C_{x-SURF} respectivement tandis que les graphes E, F, G et H présentent la contribution de M_{x-MOE}, C_{x-MOE}, T_{x-MOE} et M_{x-MOE}/C_{x-MOE} respectivement (avec SURF et MOE indiquant « dans les eaux de surface » ou « dans les sédiments extraits », respectivement). Le rapport M_x/C_x, théoriquement indépendant de la concentration, et proportionnel à la quantité de matière fraîche, (M_{x-EI} ou M_{x-MOE}) par rapport à la quantité des composés de type humique, plus condensés ou humifiés (C_{x-EI} ou C_{x-MOE}). Les contributions de M_{x-SURF} et C_{x-SURF} montrent des valeurs élevées en B_02, B_05 et B_06. Le reste des contributions restant faible (< 0,05). Pour T_{RIV-SURF}, un maximum est observé à la station B_03. La contribution de T_{MAR-SURF} reste constante le long du transect marin (~ 0,01) (Figure III-21, C). Dans les eaux de surface, le

rapport M_{x-SURF}/C_{x-SURF} est plutôt constant (~ 1) tout le long du transect sauf à la station B_04 qui atteint une valeur ~ 2 pouvant être liée à une matière organique fluorescente spécifique à cette station lors du prélèvement.

Pour la MOE, les résultats des contributions $M_{RIV-MOE}$, $C_{RIV-MOE}$ et $M_{RIV-MOE}/C_{RIV-MOE}$ ne sont pas présentées dans les graphes en raison des valeurs aberrantes de contribution de fluorescence (outlier) provenant d'une contamination lors de l'extraction. Le point remarquable pour $M_{MAR-MOE}$, et pour $C_{MAR-MOE}$ est la station B_06. La contribution de $T_{RIV-MOE}$ est élevée aux stations B_01 et B_02 (Figure III-21, G). Il en résulte une variation du rapport M_{x-MOE}/C_{x-MOE} . Le rapport montre une augmentation importante à la station B_04, puis une décroissance régulière de la valeur du rapport M_{x-MOE}/C_{x-MOE} jusqu'à la fin du transect marin. Il est à noter qu'à la station B_04 c'est à la fois M_{x-SURF}/C_{x-SURF} et M_{x-MOE}/C_{x-MOE} qui présentent un maximum alors que les échantillons proviennent de protocoles bien différents.

La distribution des composants de la matière organique dans les eaux interstitielles (MOEI) le long du profil vertical est illustrée Figure III-22 de A à C. La contribution de trois composants M_{x-EI} , C_{x-EI} et A_{x-EI} ($x = D0, D1$ ou $D2$ et EI indiquant « dans l'eau interstitielle ») dans la colonne d'eau est faible par rapport à celle dans l'eau interstitielle pour les trois stations D0, D1 et D2. Les contributions de M_{D0-EI} , C_{D0-EI} et A_{D0-EI} dans les eaux interstitielles (Figure III-22, A à C) montrent une importante contribution relative à -7 cm, qui décroît ensuite avec la profondeur. Ce pic de fluorescence est à mettre en relation avec la concentration élevée de COD dissous dans les eaux interstitielles au même niveau (Figure III-15), probablement le siège d'activité diagénétique intense. Les contributions de M_{D1-EI} , C_{D1-EI} et A_{D1-EI} tendent à augmenter en profondeur. Les contributions de M_{D2-EI} , C_{D2-EI} montrent un pic superficiel puis restent constants en profondeur (Figure III-22, C).

La distribution des composants de MOE le long du profil vertical des sédiments extraits par NaOH 0,1 M est illustrée dans la Figure III-22 de E à G. Les contributions de M_{x-MOE} et C_{x-MOE} (MOE indiquant « la MO dans les sédiments extraits ») montrent une contribution décroissante dans les cinq premiers centimètres, puis une valeur quasi constante en profondeur. Les contributions de A_{D0-MOE} diminuent dans les cinq premiers centimètres puis tendent à augmenter en profondeur. Les contributions de A_{D1-MOE} fluctuent le long de la profondeur.

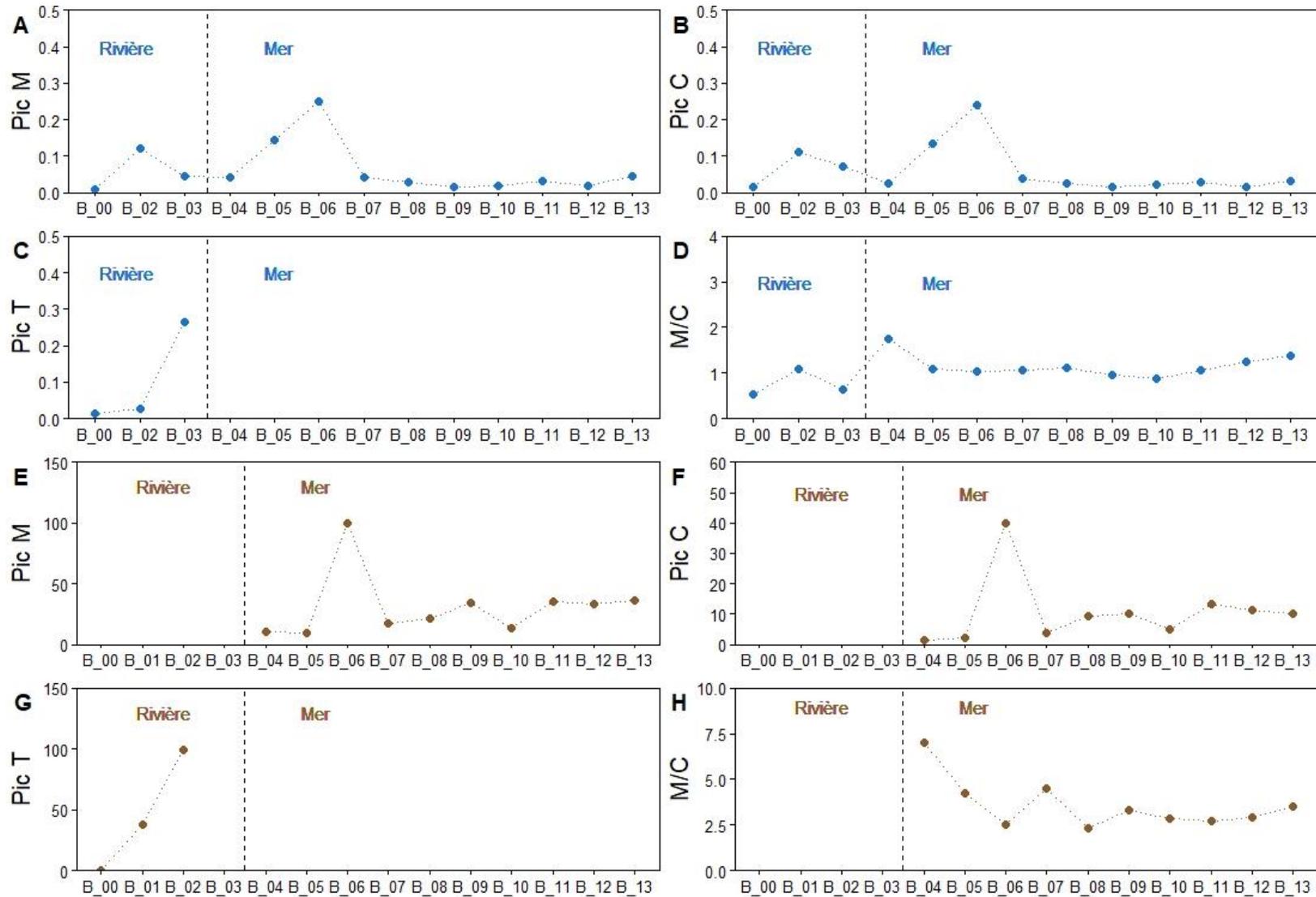


Figure III-21: Evolution des composants CP/PARAFAC le long de transect fluvial - marin dans les eaux de surface (bleu, A à D) et dans les sédiments extraits avec NaOH 0,1 M (marron, E à H).

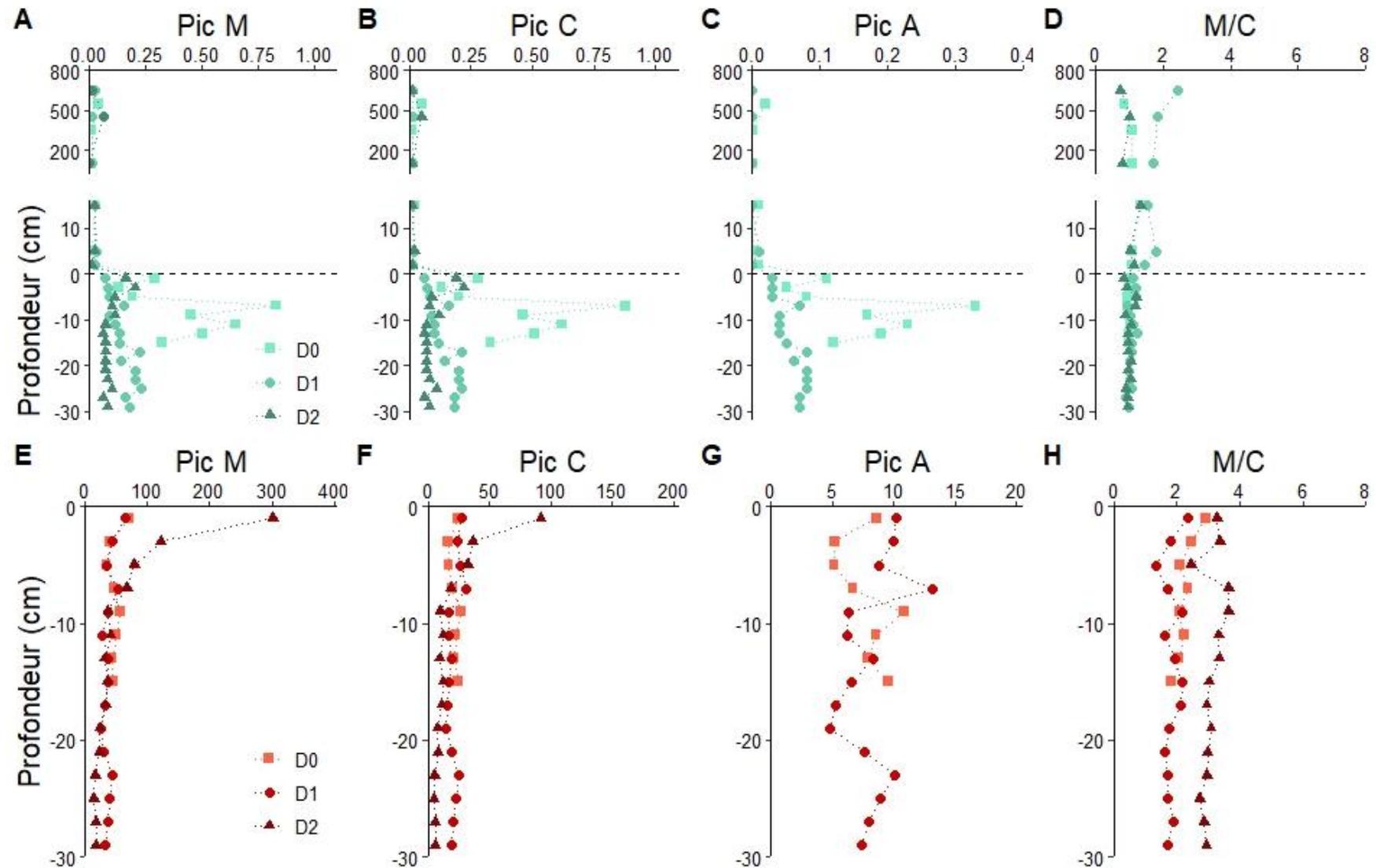


Figure III-22: Evolutions des composants CP/PARAFAC dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (A à D) et dans les sédiments extraits avec NaOH 0,1 M (E à H) dans les trois carottes de sédiments D0, D1 et D2.

La dernière colonne de la Figure III-22, montre les rapports de composant M_x/C_x pour les eaux interstitielles (graphe D) M_{x-EI}/C_{x-EI} et pour les MOE (graphe H) M_{x-MOE}/C_{x-MOE} , où $x = D0, D1$ ou $D2$. La comparaison des variations des rapports M_{x-EI}/C_{x-EI} et M_{x-MOE}/C_{x-MOE} (Figure III-22, D et H) permet d'obtenir des informations sur la qualité et l'évolution de la matière organique de fluorescence. Malgré une légère différence de comportement en surface, les rapports restent sensiblement constants (entre ~ 1 et 2) dans la colonne d'eau (M_{x-CE}/C_{x-CE}) et dans les eaux surnageantes (M_{x-ES}/C_{x-ES}). Cette valeur est conservée dans les eaux interstitielles (M_{x-EI}/C_{x-EI}) (Figure III-22, D). Les profils du rapport M_{x-EI}/C_{x-EI} aux stations D1 et D2 montrent un maximum dans les couches superficielles puis restent constants en profondeur. Au niveau des trois stations, le rapport M_{x-MOE}/C_{x-MOE} (Figure III-22, H) diminue dans les premières couches puis montre un rapport relativement constant le long des profils, sensiblement supérieur ($\sim 2,5$) à celui de la colonne d'eau et des eaux interstitielles, avec une valeur plus élevée (~ 3) pour le point D2.

III.3.1.4. SUVA₂₅₄ et indices de fluorescence

III.3.1.4.1. Le long du transect

Les indices de fluorescence permettent de faire des hypothèses sur l'origine, la transformation et l'âge de la MOD (Huguet et al., 2009; Yan et al., 2018). Les indices SUVA₂₅₄ et de fluorescence dans les transects fluvial et marin sont présentés Figure III-23. Les graphiques A à D représentent respectivement les indices SUVA₂₅₄, FI, HIX et BIX pour les eaux de surface, et les graphiques F à I présentent les mêmes indices pour les extractions des sédiments de surface. Dans les eaux de surface, les valeurs de SUVA₂₅₄ tendent à augmenter le long du transect de 0,3 (B_00, proche de la source) à 4 (B_13, à l'extérieur de la baie) (Figure III-23, A). Ces valeurs de SUVA₂₅₄ dans les eaux de rivières (variant entre 0,3 et 0,6) sont faibles comparées à celles trouvées dans les eaux de Rhône - France (4 - 6, Ferretto et al., 2017) ou à celles observées dans plusieurs rivières américaines (Butman et al., 2012). Les valeurs de SUVA₂₅₄ dans les eaux de mer sont cohérentes avec celles trouvées dans des eaux côtières à Marseille (entre 2 et 3, Ferretto et al., 2017). Les valeurs de SUVA₂₅₄ dans les MOE ont également tendance à augmenter le long du transect (Figure III-23, F), sauf à la station B_01 où SUVA₂₅₄ présente une valeur élevée de 4. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs

trouvées pour les sédiments des rivières (entre 2,0 et 3,5) par Hur et al. (2009) ou celles mesurées (entre 1,9 et 3,7) par He et al (2016). Les $SUVA_{254}$ des MOE augmentent toutefois plus régulièrement le long du transect que les $SUVA_{254}$ des eaux de surface, en excluant la valeur trouvée en B_01. Le $SUVA_{254}$ est plus faible dans les eaux de rivière que dans les MOE, ces dernières provenant de substances humiques extraites ayant un caractère plus aromatique.

Les indices FI et BIX sont constants tout au long du transect pour les eaux de surface (Figure III-23, B & D) avec des valeurs entre 1,2 et 2 pour FI_{SURF} et entre 0,6 et 0,8 pour BIX_{SURF} , respectivement. De même, les indices FI et BIX de la MOE dans les sédiments (Figure III-23, G et I) sont constants le long du transect avec des valeurs respectivement entre 1,2 et 1,4 pour FI_{MOE} et entre 0,8 et 1 pour BIX_{MOE} . Les valeurs de l'indice HIX dans les eaux de surface, à l'exception des stations B_03 et B_04, présentent une légère augmentation dans la zone de mélange, puis décroissent régulièrement (Figure III-23, C).

Les valeurs de HIX_{SURF} (~ 2) sont similaires à celles obtenues dans une zone estuarienne (2- 17) par Huguet et al. (2009.) Au contraire, les valeurs HIX_{MOE} dans les sédiments de surface montrent des valeurs très élevées en début de transect (aux stations B_00, B_01, B_02) pour chuter à des valeurs faibles dès B_03. Deux valeurs en B_06 et B_07 augmentent légèrement, mais pour le reste des points, les valeurs HIX_{MOE} sont comprises entre 1,0 et 4,0 (Figure III-23, H). Les valeurs de HIX_{MOE} obtenues dans les sédiments de la rivière sont élevées comparées à celles observées par He et al. (2016) ou Hur et al. (2009) qui fluctuent entre 1 et 15. Les valeurs de HIX_{MOE} dans les sédiments marins sont élevées par rapport à celles trouvées par Sakellariadou (2016) (0,7 - 0,9) mais sont similaires aux valeurs trouvées (10 - 30) dans les sols drainés Kalbitz et al. (2003) et Wickland et al. (2007) à l'exception de B_06.

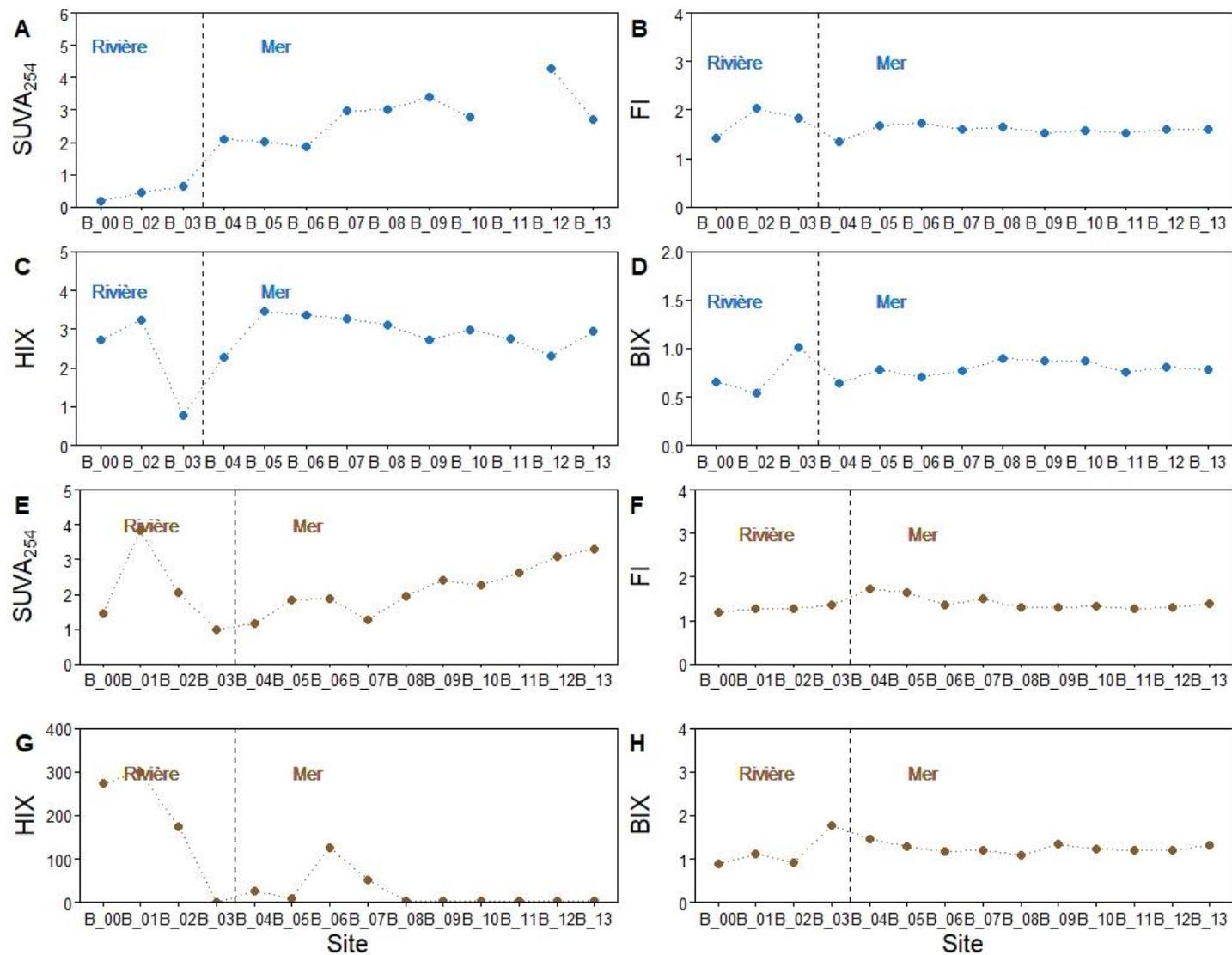


Figure III-23: $SUVA_{254}$ et les indices de fluorescence dans les eaux superficielles (bleu, A-D) et dans les eaux des sédiments extraits par NaOH 0,1M (marron, F-H) le long du transect fluvial et marin.

III.3.1.4.2. Dans les colonnes d'eau et les carottes sédimentaires

Les indices de fluorescence et $SUVA_{254}$ dans la colonne d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments extraits par NaOH 0,1 M sont présentés Figure III-24. Les graphes de A à D représentent le $SUVA_{254}$, le FI, le BIX et le HIX des colonnes d'eau, des eaux surnageantes et des eaux interstitielles respectivement. Les graphes de E à H de la Figure III-24 présentent les mêmes paramètres pour la matière organique extraite. Les valeurs de $SUVA_{254}$ dans la colonne d'eau sont légèrement supérieures (~ 4) aux eaux surnageantes (~ 1 à 3) et correspondent à des valeurs généralement déjà mesurées dans une zone portuaire (Ferretto et al., 2017) ou en Mer du Nord (0,55 à 4,42) (Painter et al., 2018). Dans les eaux interstitielles, aux stations D0 et D1, la valeur du $SUVA_{254}$ fluctue entre 1 et 4 (Figure III-24, A). Ces valeurs sont comparables à celles observées par Dang et al. (2014a) dans la rade de Toulon ($3,69 \pm 1,08$). Pour le profil D2, le $SUVA_{254}$ présente des valeurs élevées dès les premiers centimètres, atteignant 13 au niveau des couches sub-superficielles (< 5 cm) et profondes.

Les profils d'indice de fluorescence de Mcknight (FI) dans la colonne d'eau et l'eau surnageante fluctuent légèrement entre 1,5 - 1,6. Le FI_{EI} montrent également un profil relativement constant (entre 1,4 et 1,5) dans les eaux interstitielles (Figure III-24, B) quel que soit le site.

Les valeurs de BIX sont de l'ordre de $\sim 0,7 - 0,9$ au D0 et ~ 1 aux stations D1 et D2 le long de la colonne d'eau. L'indice BIX_{EI} dans les eaux interstitielles des trois stations D0, D1 et D2 (Figure III-24, C) reste relativement constant en fonction de la profondeur ($0,7 < BIX_{EI} < 0,9$) avec une légère augmentation en profondeur pour D2.

L'indice HIX présente une valeur constante le long de la colonne d'eau, avec des valeurs $\sim 3,5$, $\sim 1,1$ et $\sim 1,6$ pour les stations D0, D1 et D2, respectivement. Dans les eaux interstitielles (Figure III-24, D), le HIX_{EI} est nettement plus élevé en surface à D0 ($\sim 4,5$) et D2 ($\sim 6,6$), contrairement à D1. Les valeurs de HIX_{EI} restent constantes en D0 en profondeur alors qu'en D2, les valeurs de HIX_{EI} tendent à diminuer. Les valeurs de HIX_{EI} en D1 tendent à augmenter en profondeur jusqu'à 4. Ces valeurs de HIX_{EI} dans les trois stations (D0, D1 et D2) sont inférieures à celles observées dans les eaux interstitielles des sédiments (entre 5 et 30) par Birdwell and Engel (2010).

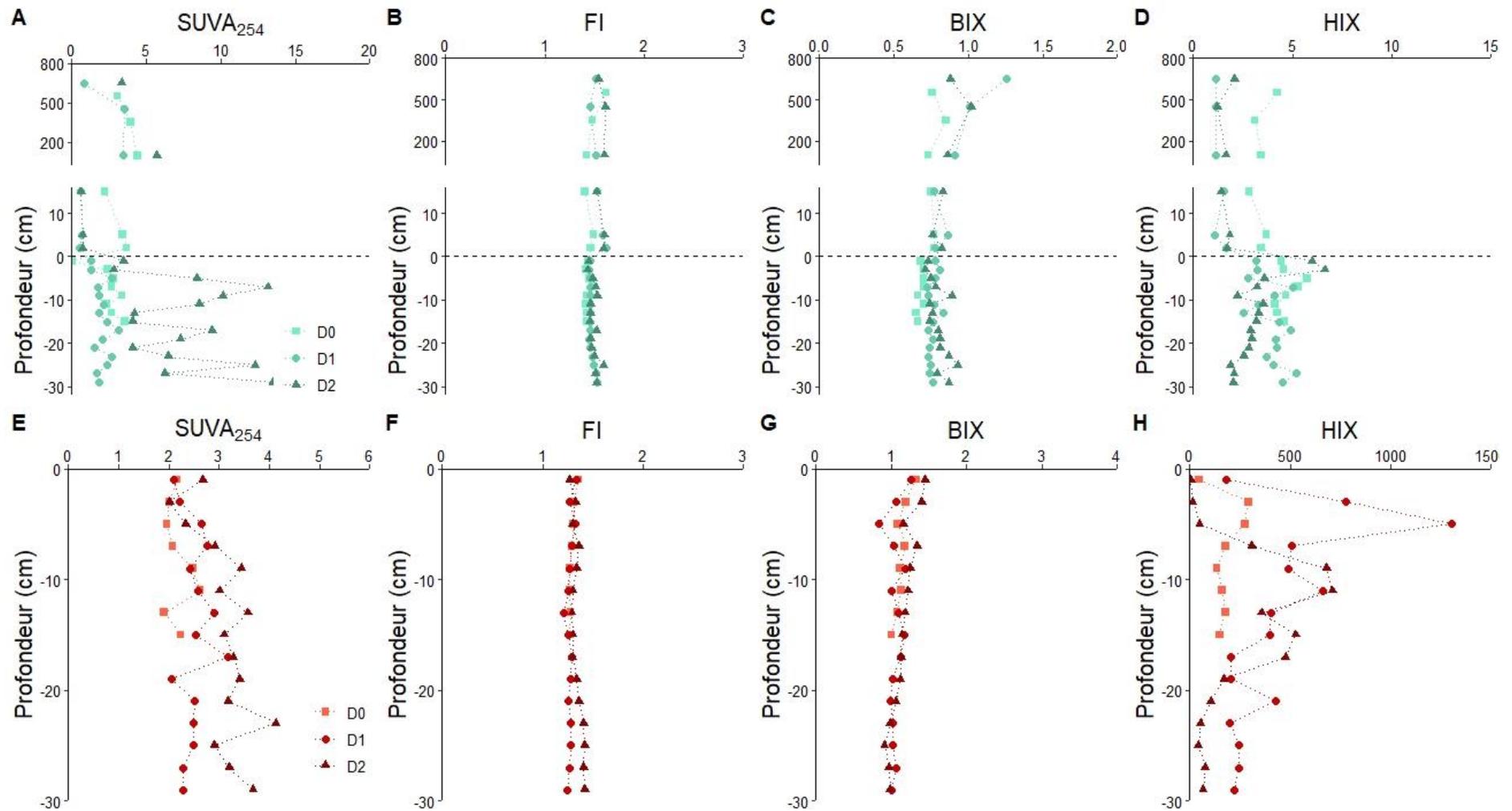


Figure III-24: Les profils de $SUVA_{254}$ et des indices de fluorescence dans les colonnes d'eaux et les eaux interstitielles (A-D) et dans les sédiments extraits (E-H) dans les carottes sédimentaires D0, D1 et D2.

Les profils de $SUVA_{254}$ dans les MOE, varient entre 2 et 4 et ont une tendance à augmenter avec la profondeur particulièrement pour D2 (Figure III-24, F). Pour les MOE, les valeurs de FI_{MOE} sont également constantes avec la profondeur (Figure III-24, G), avec une valeur moyenne de $1,30 \pm 0,03$ en D0, de $1,27 \pm 0,05$ en D1 et de $1,34 \pm 0,05$ en D2. Ces valeurs obtenues de FI_{MOE} sont inférieures à celles des eaux de surface ou interstitielles ($1,5 \pm 0,1$) (Figure III-24, B). Les profils BIX_{MOE} dans les sédiments (Figure III-24, H) diminuent pour atteindre une valeur minimum à - 5 cm, puis augmentent de nouveau avec la profondeur pour D2 plus particulièrement. Comme pour le FI, l'indice BIX_{MOE} est plus faible dans les MOE des sédiments que BIX_{El} . Aux trois stations D0, D1 et D2, les profils de BIX_{MOE} montrent une légère diminution dans les premiers centimètres puis restent constants en fonction de la profondeur ($1,1 \pm 0,1$ en D0 et D1 et $1,2 \pm 0,2$ en D2). Dans les sédiments, les valeurs de l'indice HIX_{MOE} pour les MOE atteignent 1 300, la valeur la plus élevée observée, à D1 à - 5 cm. Les profils de HIX_{MOE} présentent des valeurs élevées à - 5 cm et - 11 cm de profondeur en D0 et D2 avec un maximum de 307 et 710 respectivement. Dans des travaux antérieurs, la matière organique extraite des sédiments présente des valeurs de HIX_{MOE} qui varient entre 10 - 30 (Huguet et al., 2009) ou 5 - 20 (Birdwell and Engel, 2010). De même, d'après Birdwell and Engel (2010), les substances humiques isolées des sols, des eaux de surface et des charbons présentent des plages de valeurs HIX, 10 - 30, 20 - 50 et > 50, respectivement. Les valeurs de HIX_{MOE} obtenues dans cette étude semblent être particulièrement extrêmes et nécessitent une étude plus approfondie.

III.3.2. Caractérisation de la MO dissoute et particulaire

III.3.2.1. Evolution de la MO le long du transect rivière-mer

Les concentrations de COD le long de la rivière (entre 15 et 7 $mg_C.L^{-1}$) sont plus élevées que celles observées par Sempéré et al. (2000) dans le fleuve Rhône - France ($2,6 \pm 0,7 mg.L^{-1}$) ou que celles observées par Callahan et al. (2004) dans la rivière Pearl en Chine ($1,9 mg.L^{-1}$). De même, ces concentrations sont plus élevées que celles observées à l'embouchure du fleuve Arno ($3,5 - 3,8 mg.L^{-1}$) pourtant influencé par plusieurs sources anthropiques (Vignudelli et al., 2004). Ces concentrations élevées observées le long de la rivière Beyrouth sont probablement le résultat de l'impact important des rejets des eaux usées non traitées sur la MOD comme l'a

mis en évidence Abril et al. (2002) pour différentes rivières européennes influencées par le rejet des eaux usées. Les concentrations de COD diminuent dans le milieu côtier lorsque la salinité (~ 39) augmentent comme observé par Vignudelli et al. (2004) à l'exception de B_06. Les concentrations de COD dans les colonnes d'eau sont normales pour une eau côtière méditerranéenne ($\sim 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Ces concentrations sont similaires par exemple à celles observées dans la mer Tyrrhénienne - Italie influencée par la rivière Arno (Vignudelli et al., 2004) et à celles observées par Otero et al., (2007) au Lagon Aveiro au Portugal ou celles obtenues par Tessier (2012) dans la rade de Toulon. Le comportement particulier en B_06 (section III.1) peut être due à la présence d'une source locale de matière organique (Callahan et al., 2004) (présence d'un point chaud) ou à une remise en suspension de sédiments anoxiques, d'autant que cette augmentation de COD est accompagnée par une augmentation des nutriments (NH_4^+ e PO_4^{3-}) et des ΣHS^- . Rappelons que cette station B_06 est localisée en face d'un affluent/effluent industriel au nord du dépotoir (Figure II-1, trait noir).

Par spectroscopie de fluorescence 3D, le long du transect (fluvial et marin), trois composants sont présents : le type humique - marin (pic M), le type humique - terrestre (pic C), ainsi que, la présence d'un composant de type tryptophane (pic T). Ce dernier est associé à un fluorophore protéine - like qui peut indiquer un processus autochtone intense (Murphy et al., 2008). Le long du transect, le caractère d'aromaticité de la MOD en surface augmente de la rivière vers la mer. Après la zone de mélange où la salinité est de 39, le SUVA_{254} augmente rapidement à des valeurs > 2 suggérant un caractère aromatique croissant en s'éloignant vers le large. Ceci pourrait indiquer un fractionnement de la MOD et/ou bien d'une contribution autochtone plus aromatique le long du transect. Dans le même temps, les valeurs de FI_{SURF} fluctuant entre 1,4 et 2 (Figure III-23, C), et, les faibles valeurs de BIX_{SURF} entre 0,6 et 0,8 (Figure III-23, D) révèlent que la MOD est faiblement autochtone (faible production biologique) influencée plutôt par une source de MO terrestre et légèrement humifiée ($\text{HIX}_{\text{SURF}} \sim 4$). À l'exception de la station B_03 (valeur de $\text{BIX}_{\text{SURF}} \sim 1$) qui traduit la présence d'une MO fraîche libérée ayant une origine biologique (Huguet et al., 2009). Les caractéristiques de la MOD fluorescente ($\text{M}_{\text{RIV-SURF}}/\text{C}_{\text{RIV-SURF}}$) dans les eaux de surface et le maintien de celles-ci tout le long du transect indiquent un comportement relativement stable de MODF et que le processus mis en jeu de la côte vers le large est plus probablement une simple variations de concentrations

sans transformation de la MOD ou production autochtone (photodégradation, biodégradation, transformation chimique...) (Derrien et al., 2019).

En ce qui concerne la MOE dans les sédiments de surface, si on exclut les stations B_01 et B_02 qui semblent être impactées par un apport spécifique, la progression du SUVA₂₅₄ est plus régulière, indiquant un processus de transformation progressif non lié spécifiquement au mélange. Cette augmentation est sensiblement accompagnée par une augmentation du COP, NT et ST (Figure III-16, A, C et E), de la contribution du composant T_{MAR} et de la décroissance du rapport M_{MAR-MOE}/C_{MAR-MOE} (Figure III-21, G et H). A l'exception de B_04, B_05 et B_07, les valeurs de FI_{MOE} fluctuant entre 1,2 et 1,4 et BIX_{MOE} ≥ 1 indiquent que la MOE le long du transect (fluvial et marin) est d'origine terrestre/bactérienne (fraîche) et légèrement humifiée (HIX_{MOE} < 4,7) (Figure III-23, F, G et H). Ces trois stations B_04, B_05 et B_07 présentent des valeurs de FI_{MOE} ≥ 1,5 ne permettant pas de clarifier l'origine terrestre ou aquatique de la MOE. Ceci est en accord avec les valeurs élevées du rapport M_{MAR-MOE}/C_{MAR-MOE} par rapport à d'autres stations où la contribution de pic M augmente ce qui a également été attribuée à l'activité biologique côtière et marine par d'autres auteurs (Parlanti et al., 2000). De même, les valeurs de BIX_{MOE} ≥ 1 (Figure III-23, G) ainsi que les valeurs de HIX_{MOE} > 16 (Figure III-23, H), indiquent une origine autochtone récente fortement humifiée de la MOE étudiée. Ce comportement à ces trois stations (B_04, B_05 et B_07) suggère un processus de transformation différent de la MO dans les sédiments en comparaison des autres stations.

III.3.2.2. Evolution de la MO dans les sédiments

Dans la colonne d'eau, les valeurs de SUVA₂₅₄ ~ 4 sont supérieures à celles observées dans les eaux interstitielles, suggérant que la MODC dans la colonne d'eau est plus aromatique (Pitta et al., 2017) aux D0 et D1 à l'exception de D2. Les indices de fluorescence FI, BIX ne confirment pas cette différence entre les sites. Dans la colonne d'eau, l'indice HIX_{CE} (~ 5) à D0 indique que la MODC dans la colonne d'eau est plus humifiée que celle au D1 et D2. La MOD dans la colonne d'eau présente un comportement similaire à la MOD le long du transect marin.

L'augmentation du COD dans l'eau interstitielle peut être liée à la mobilisation/minéralisation de la matière organique du carbone particulaire sédimentaire. En particulier, la forme en cloche des profils à D0 de COD, de NH₄⁺ (Figure III-15) et de la fluorescence (Figure III-23)

indique que les processus biogéochimiques se produisent très activement dès le niveau des couches superficielles avec un maximum aux alentours de - 7 cm. La diminution de COD dans les sédiments de surface à D1 et D2 peut être liée à une dégradation de la MO (Fu et al., 2006) qui est accompagnée par la production de NH_4^+ et PO_4^{3-} ou peut être due à la sorption de la MOD sur les (oxy)hydroxides de Fe (Zhang et al., 2020) dans les sédiments qui se trouvent en quantité importante. L'augmentation des concentrations de COD en profondeur, qui semble être accompagné par la diminution de POC rapide avec la profondeur [comportement également observé dans différentes études (Burdige, 2001; Chen et al., 1993) indique que le COD a été produit et accumulé dans la zone anoxique également avec la production de NH_4^+ et PO_4^{3-} en profondeur (Figure III-15). Ceci entraîne l'accumulation d'une MO réfractaire (principalement des substances humiques) en profondeur tant dans la fraction particulaire que dans la phase dissoute (Burdige, 2002).

D'après la décomposition CP/PARAFAC, les composants de type humique - marin (pic M) et de type humique - terrestre (pic C) sont présents dans les trois carottes sédimentaires. La station D2 présente un composant de type tryptophane - like observé le long du transect. Alors qu'au stations D0 et D1, un composant de type humique - terrestre (pic A) est présent. Cette différence pourrait être due à un processus de transformation différent ou une source de MOD différente. Le caractère aromatique de la MOEI augmente à l'interface oxiqne-anoxique par rapport aux stations D0 et D1. Les valeurs élevées et l'augmentation de SUVA_{254} en profondeur dans l'eau interstitielle à la station D2 suggèrent que la MOD est plus aromatique (Pitta et al., 2017), ces valeurs élevées pour les MO naturelles pourrait également provenir d'une contamination de la colonne sédimentaire par des molécules hautement aromatiques comme le HAP. Toutefois, aucun autre paramètre mesuré dans ce travail permet de confirmer cette hypothèse. Dans les eaux interstitielles de ce site, les indices FI_{EI} sont $\leq 1,4$ et les valeurs de BIX_{EI} fluctuant entre 0,7 et 0,8 indiquent une MOD principalement d'origine terrestre (Huguet et al., 2009; Yan et al., 2018) avec une faible production biologique de MODF. Cependant, les valeurs HIX_{EI} dans les eaux interstitielles sont entre 3 et 6, indiquant une MO légèrement humifiée. Le caractère humique de la MOD augmente en profondeur en D1 alors qu'en D2, le caractère humique tend à diminuer. À noter que, le rapport $\text{M}_{\text{EI}}/\text{C}_{\text{EI}}$ reste constant le long de la profondeur aux trois stations D0, D1 et D2 suggérant une faible variation de pool

de la MODF ou que les processus de transformation de la MODF sont faibles dans les eaux interstitielles.

En ce qui concerne la MOE des sédiments, les valeurs élevées et l'augmentation de $SUVA_{254}$ en particulier à la station D2 suggèrent que la MOE est plus aromatique. Le continuum de valeur de $SUVA_{254}$ entre la colonne d'eau, les eaux interstitielles et les MOE suggère que la matière organique devient de plus en plus aromatique avec la profondeur. Dans les sédiments extraits, les indices $Fl_{MOE} \leq 1,4$ et les valeurs de $BIX_{MOE} > 1$ peuvent sembler en contradiction. Toutefois, les sédiments extraits sont dominés par la présence d'une MO fortement humifiée et influencée par la contribution terrestre comme l'indiquent les valeurs HIX_{MOE} qui sont supérieures à celles de HIX_{EI} . En conclusion, la majorité des indices indiquent une MO terrestre, le BIX pouvant indiquer une dégradation récente de cette MO lui conférant un caractère autochtone.

En ce qui concerne la MODF observé avec la décomposition CP/PARAFAC, elle semble plus fluorescente dans les EI, par rapport à la colonne d'eau. Un processus de diminution de la contribution de fluorescence dès les premiers centimètres est observé, suggérant une dégradation/consommation d'une partie de la MOE fluorescente. On retrouve d'ailleurs une plus grande contribution des composants fluorescents des MOEI juste après la décroissance de la fluorescence des MOE. Ce signal de fluorescence dans les MOEI à - 3 cm (Figure III-22, A, B & C) pourrait être lié à un processus de transformation de la MOE vers la MOEI, toutefois c'est difficilement observable sur la variation de COP (Figure III-17, A). Il est à noter que si les indices $SUVA_{254}$ et HIX montrent une augmentation du caractère aromatique (en D1 et D2) et humique (en D2) de la MOD avec les profondeurs dans les sédiments (Figure III-24, A et D), ce comportement n'est pas détecté par la décomposition CP/PARAFAC (Figure III-22). Seule une différence de composition est détectée à l'aide du rapport M_x/C_x , ce rapport étant plus faible dans la colonne d'eau et les EI, et, plus grand de D0 vers D2 dans les MOE. Cela tend à confirmer que le processus de transformation se produit dans les premiers centimètres de sédiment, puis continue de manière subtile en profondeur. Ces transformations détectées par spectroscopie, n'impactent pas fortement le réservoir MO en profondeur.

III.3.3. Conclusion sur la caractérisation de la MO dissoute et particulaire

Dans ce chapitre, la quantification, la caractérisation et l'identification de MODC et MODF le long de la rivière de Beyrouth, dans la baie de St-Georges et dans les profils verticaux ont été explorées à l'aide de plusieurs mesures (C, N, nutriments, ...) dont des mesures spectroscopiques, rapides et faciles d'accès (indices de fluorescence et SUVA₂₅₄) et de composants EEM - PARAFAC. Ces mesures ont été effectuées sur les eaux de surface, les eaux interstitielles (MOEI) et la matière organique extraite (MOE). En allant de la rivière vers la mer, les résultats montrent que l'aromaticité de la MOD dans les eaux de surface (MOD_{SURF}) augmente du fleuve vers la mer. De plus, la MOD_{SURF} est légèrement humifiée et d'origine terrestre et autochtone. La MOE dans les sédiments de surface (MOE_{SURF}) est légèrement humifiée d'origine terrestre/bactérienne à l'exception de B_04, B_05 et B_07. Les résultats de BIX montrent également que la MOD_{SURF} et la MOE_{SURF} sont impactées par l'apport de la biomasse fraîche. Le long des profils, la MOE est fortement humifiée par rapport à MOEI selon les valeurs HIX. La MOEI, légèrement humifiée, est principalement d'origine terrestre. La MOE le long des profils possède un caractère autochtone et elle est fortement humifiée. L'étude de la MO montre ainsi un apport continu de MO en provenance de la rivière Beyrouth, qui est nettement plus chargé en carbone organique que la moyenne des rivières méditerranéennes. Les apports spécifiques observés en B_02, B_03 et B_04 ne semblent pas affecter le fonctionnement global du système et n'impactent finalement que la zone de rejet qui devra être étudiée plus spécifiquement, car les mesures effectuées ne permettent pas de déduire ni l'origine ni la périodicité des apports. D'un point de vue sédimentaire, le processus de transformation de la MO est très actif en surface des sédiments avec un fort échange entre la MOP et la MOEI et une activité biologique importante. Le processus de transformation de la MOP en profondeur qui tend à augmenter son caractère d'humification doit encore être caractérisé.

Pour conclure sur l'étude de la rivière Beyrouth et baie de St-Georges. La rivière Beyrouth, qui se jette au nord de la baie de St-Georges, présente des teneurs en ETMM (Pb, Cu, Hg) dans les sédiments superficiels élevées vis-à-vis de la baie et des concentrations en ETMM dissous (Cr, Ni) élevées montrant l'influence des tanneries et des eaux usées. Ainsi, la rivière de Beyrouth

présente un impact important sur la baie de St-Georges. Le long des profils sédimentaires, les sédiments de la baie de St-Georges sont modérément enrichis en Cu, Pb et Hg montrant l'influence des eaux usées et des effluents industriels. De plus, la diagenèse précoce est clairement visible aux premiers centimètres des sédiments conduisant à la libération des ETMM lors de la réduction des (oxy)hydroxydes de Mn et de Fe. Concernant la MO, deux comportements sont observés concernant cette MO : (1) la dégradation de la MO fraîche en surface et (2) l'accumulation de la MO réfractaire en profondeur.

Chapitre IV - Étude de la contamination et des apports en ETMM dans la rade de Toulon - France

IV.1. Les métaux traces métalliques du Las jusqu'à la rade de Toulon

L'impact du Las sur les sédiments marins et la contamination de la zone d'exutoire de la rade de Toulon n'a pas été étudié dans le détail à ce jour. Le but de ce chapitre est d'étudier la distribution de quelques ETMM du Las vers la rade. Afin d'étudier les différents processus géochimiques, nous avons observé la matière organique et les éléments traces métalliques dans les eaux de surface ainsi que la fraction solide le long du transect rivière-mer. Les prélèvements et la liste des échantillons ont été décrits précédemment.

IV.1.1. Présentation des résultats du transect Las - rade de Toulon

IV.1.1.1. Caractérisation géochimique

Le Figure IV-1 et le Tableau IV-1 décrivent la répartition, en %, du nombre de particules par classe de tailles. Les résultats de granulométrie (Figure IV-1) montrent que la fraction entre 200 et 2 000 μm prédomine le long de la partie fluviale du transect (LAS_AMONT et LAS_AVAL). Cependant, la station LAS_RIV, bien que considérée comme fluviale, montre une distribution des particules fines (< 200) plus importante. Les fractions < 200 μm prédominent le long de la partie côtière du transect (LAS2a, LAS3a, LAS4a). En s'éloignant de l'exutoire vers la rade, le pourcentage de fraction fine (< 60 μm) augmente. Une contribution résiduelle des fractions > 200 μm est toutefois visible aux stations LAS2a, LAS3a et LAS4a (Figure IV-1).

Tableau IV-1: Pourcentage de la taille des particules dans les sédiments superficiels dans la rade de Toulon - France.

Site	0-4	4-20	20-60	60-200	200-2000
LAS_AMONT	1	3	3	6	86
LAS_AVAL	1	3	4	5	87
LAS_RIV	3	9	14	26	48
LAS2a	5	16	28	39	12
LAS3a	7	23	30	19	21
LAS4a	9	27	32	20	14

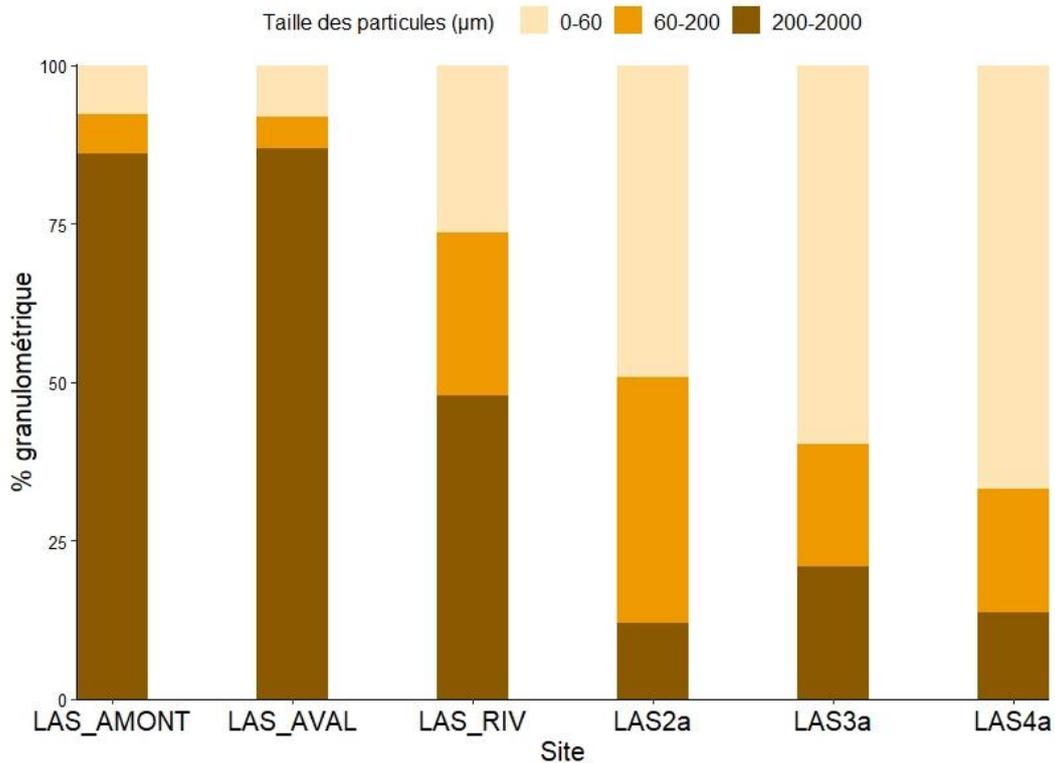


Figure IV-1: Distribution en taille des particules des sédiments superficiels étudiés le long des transects fluviaux et marins.

Le Tableau IV-2 présente les phases minérales majoritaires dans les sédiments en fonction de leur importance dans le diffractogramme. Les sédiments fluviaux étudiés aux LAS_AMONT et LAS_AVAL sont riches en quartz, calcite et dolomite, ankérite (au LAS_AMONT) et muscovite (au LAS_AVAL) (Tableau IV-2). LAS_RIV montre une richesse en calcite, dolomite, muscovite et microcline (Tableau IV-2) mais présente aussi des teneurs en goethite et de gypse (Annexe IV.1-1, Annexe IV.1-2). Les sédiments marins, quant à eux, sont particulièrement riches en quartz et en calcite (Annexe IV.1-1, Annexe IV.1-2).

Tableau IV-2: Différentes phases minérales majoritaires (une couleur par phase) présentes dans les sédiments superficiels étudiés dans la rade de Toulon en fonction de leur importance dans le diffractogramme (le rang).

Rang/Site	LAS_AMONT	LAS_AVAL	LAS_RIV	LAS2a	LAS3a	LAS4a
1	Quartz	Quartz	Calcite	Quartz	Quartz	Quartz
2	Calcite	Calcite	Dolomite	Calcite	Calcite	Calcite
3	Dolomite	Dolomite	Muscovite	Dolomite	Aragonite	Calcite, Magnésian
4	Ankérite	Muscovite	Microcline max	Aragonite	Halite	Aragonite

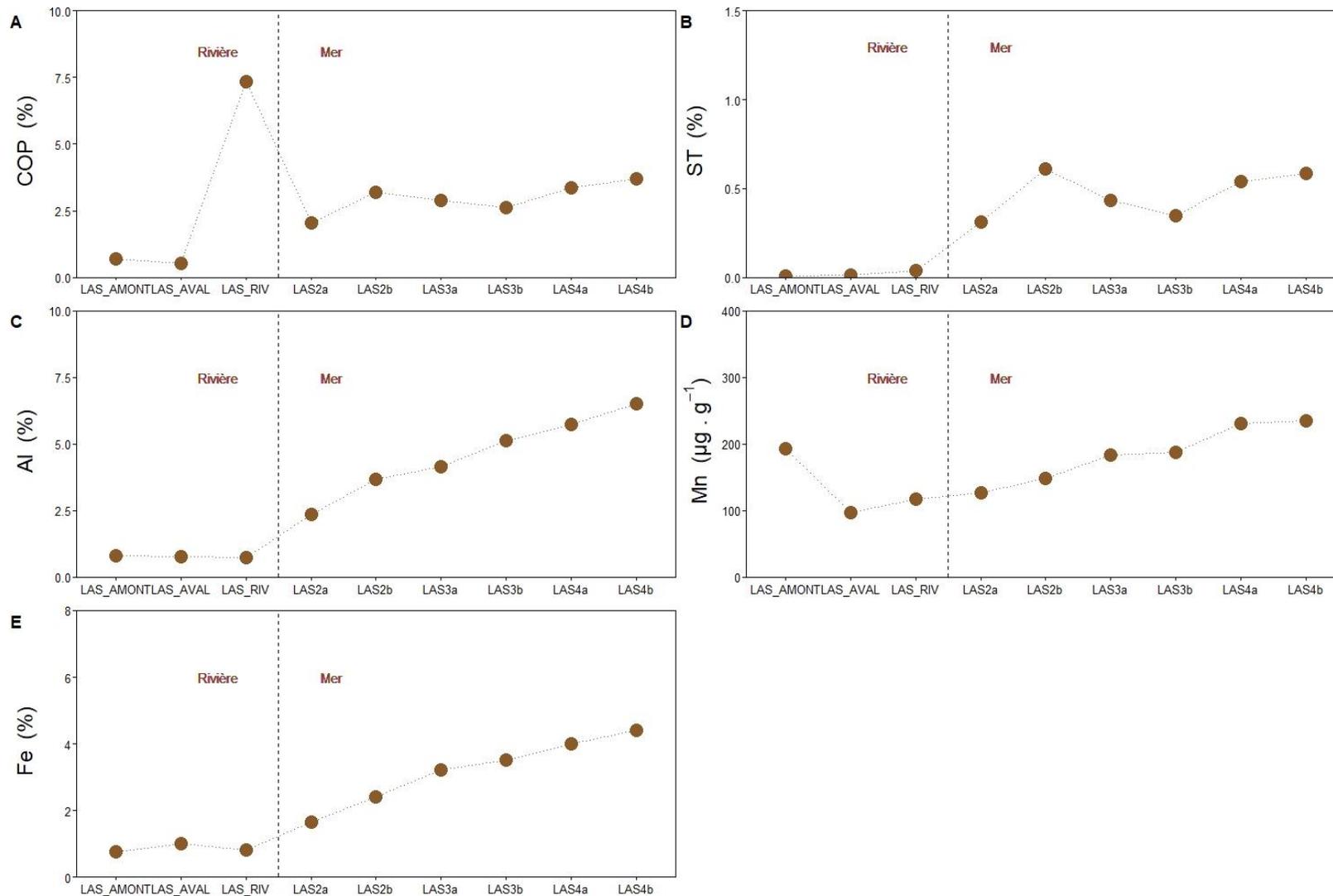


Figure IV-2: Concentrations des COP, ST, AI, Mn et Fe dans les sédiments superficiels des transects (fluvial et marin) au Las et dans la rade de Toulon – France.

La Figure IV-2 présente la teneur totale en COP, ST, Al, Fe et Mn dans les sédiments superficiels (0 - 10 cm). La teneur en COP a tendance à augmenter de la rivière (0,7 % au LAS_AMONT) vers la petite rade (3,70 % au LAS4b). LAS_RIV montre une augmentation du pourcentage de COP (7,3 %). Les teneurs en ST, Al et Fe sont constantes sur la partie fluviale du transect, et nettement plus basses que les valeurs de la partie marine. La teneur en Mn fait l'exception à cette tendance à la station LAS_AMONT montrant une teneur élevée de Mn. Les teneurs ST, Al, Mn et Fe ont tendance à augmenter de la source de la rivière vers la rade pour atteindre 0,58 %, 6,51 %, 235 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 4,39 % respectivement, ce qui traduit l'augmentation de la fraction argileuse fine.

IV.1.1.2. Teneurs en ETMM dans les sédiments

Les teneurs en ETMM sont présentées dans la Figure IV-3. Les éléments Cr, Ni, As, Pb, Cu et Hg montrent un comportement similaire de la source au LAS4b, une augmentation régulière de la teneur. Par exemple, la teneur en Pb dans les sédiments de rivière est $63 \pm 20 \mu\text{g.g}^{-1}$ suivie d'une augmentation régulière dès la première station marine (LAS2a) (Figure IV-3, G). Cette augmentation est concomitante avec l'augmentation de COP, ST, Al et Fe. Toutefois, le Cu présente une teneur plus élevée que la tendance régulière ($854 \mu\text{g.g}^{-1}$) en LAS3a (Figure IV-3, D), tout comme le Hg qui présente aussi une teneur élevée ($6,1 \mu\text{g.g}^{-1}$) en LAS3a.

Le Co présente un comportement différent. La teneur en Co tend à augmenter le long du Las puis rester constante le long du transect marin ($15,7 \pm 1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$) sauf au LAS2a où le Co présente une teneur élevée de $134 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figure IV-3, B). Le Cd également présente un comportement différent, avec une teneur constante ($0,69 \pm 0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$) le long du transect fluvial. Après le pic en LAS3a ($1,37 \mu\text{g.g}^{-1}$), la teneur de Cd diminue et reste finalement constante (Figure IV-3, F). À noter que la teneur de ces éléments dans les sédiments fluviaux est inférieure par rapport à leur teneur dans les sédiments marins à l'exception de Cd. Les teneurs élevées observées pour Co au niveau de LAS2a ou pour le Cu et Cd au niveau de LAS3a, indiquent soit une contamination probable au cours de l'analyse soit encore une hétérogénéité ponctuelle de l'échantillon ou un apport particulier. Ces valeurs ne seront pas prises en compte dans la suite de la discussion et considérées comme valeurs aberrantes (Q-Test, $p = 0,05$).

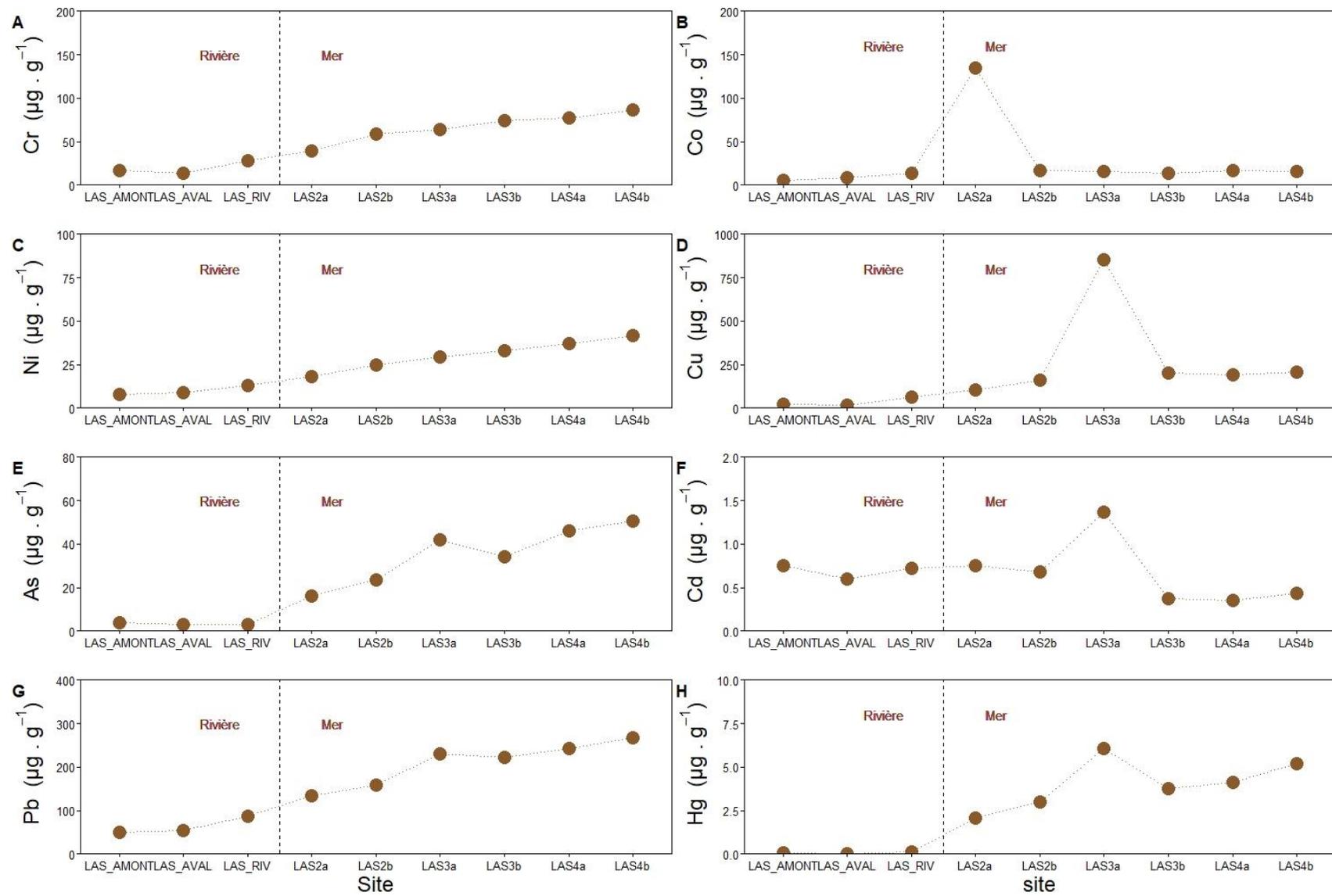


Figure IV-3: Teneur en Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb et Hg dans les sédiments des transects (fluvial et marin) au Las et dans la rade de Toulon.

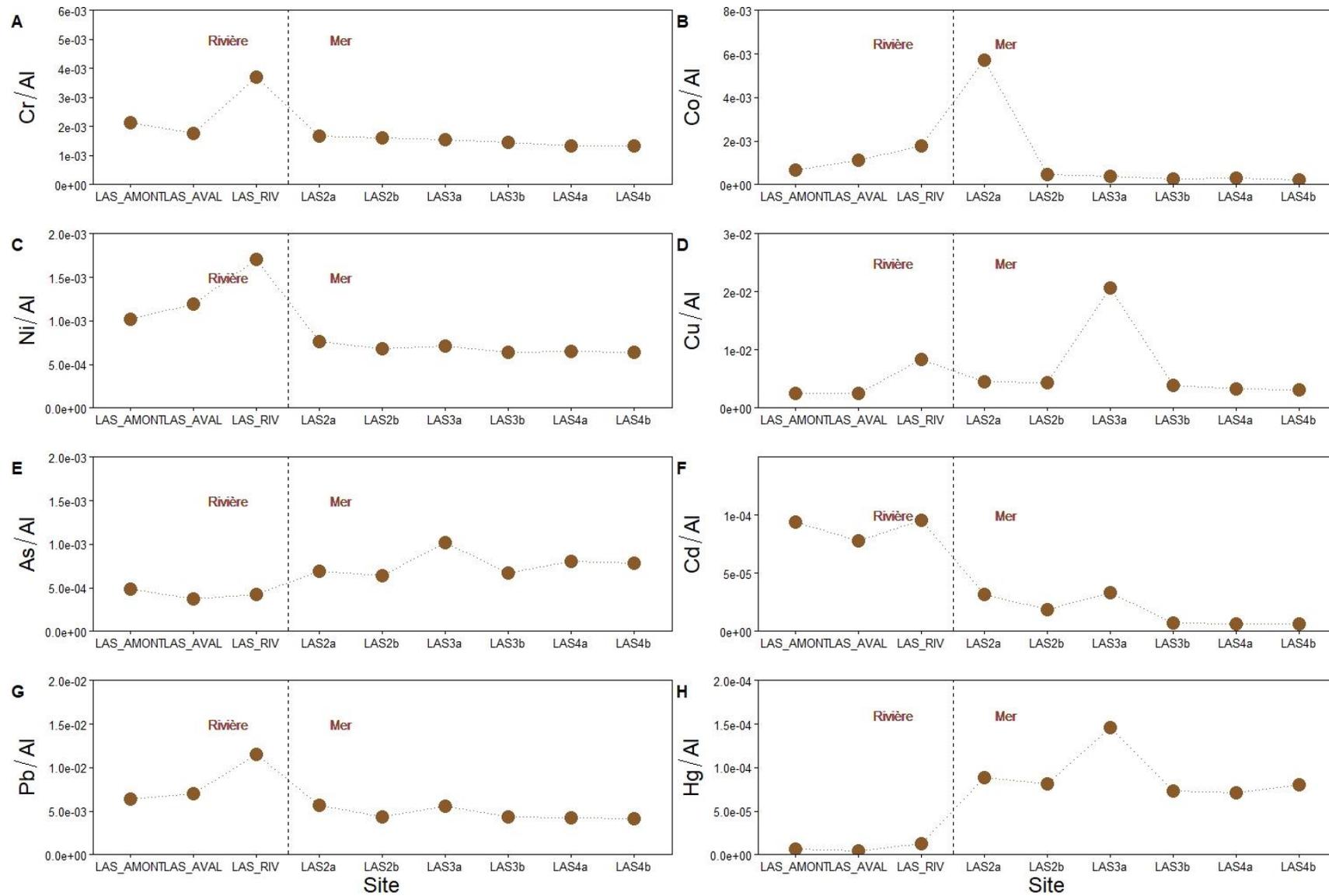


Figure IV-4: Teneurs normalisées de Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb et Hg dans les sédiments des transects (fluvial et marin) au Las et dans la rade de Toulon.

La normalisation ETMM/Al dans les sédiments le long du transect (fluvial et marin) afin de tenir compte de l'effet de la granulométrie comme suggéré par plusieurs études (Evans et al., 2003; Goldberg et al., 1979) est présentée à la Figure IV-4. Sur la partie fluviale du transect, les rapports Ni/Al et Cd/Al dans les sédiments fluviaux sont supérieures à ceux sur la partie marine du transect, sauf l'As/Al. Sur la partie fluviale, l'évolution des rapports Cr/Al, Co/Al, Ni/Al, Cu/Al et Pb/Al est croissante de LAS_AMONT au LAS_RIV. Alors qu'elle est constante pour As/Al, Cd/Al et Hg/Al du LAS_AMONT au LAS_RIV. Concernant les sédiments marins, la tendance générale est un rapport constant de la côte vers la rade (Co/Al, Ni/Al, Cu/Al, As/Al et Hg/Al) à l'exception de la station LAS2a pour le Co. La station LAS3a présente un rapport différent par rapport à la valeur moyenne pour certains éléments (Cu, As, Cd et Hg). Dans le cas des Cr/Al, Cd/Al et Pb/Al, on observe une diminution de la côte vers la rade.

Le calcul des facteurs d'enrichissement (FE) est effectué en utilisant les valeurs du fond géochimique de la rade de Toulon (Tableau IV-3) estimé par Tessier (2012) à partir du même protocole de minéralisation. Les FE ont été interprétés en suivant les suggestions de Sutherland (2000) qui a défini des limites d'enrichissement. Le Tableau IV-3 présente les valeurs de FE calculées pour chaque élément à chaque station du transect rivière-mer.

Tableau IV-3: Les facteurs d'enrichissement dans les sédiments superficiels de la rade de Toulon le long des transects (fluvial et marin). Les limites de FE sont données et exprimées par un code de couleur en suivant les suggestions de Sutherland (2000).

Sites	Cr	Ni	Cu	As	Cd	Pb	Hg
LAS_AMONT	5.382	3.129	12.1	1.964	73.84	15.45	8.788
LAS_AVAL	4.499	3.681	11.95	1.514	61.3	16.99	5.168
LAS_RIV	9.43	5.27	40.76	1.72	75.31	27.89	17.02
LAS2a	4.249	2.364	21.8	2.813	25.11	13.88	116.3
LAS2b	4.088	2.084	21.42	2.606	14.57	10.46	106.7
LAS3a	3.926	2.19	100.2	4.144	26.01	13.45	192.8
LAS3b	3.662	1.985	18.96	2.731	5.716	10.56	96.8
LAS4a	3.396	1.998	16	3.275	4.881	10.22	94.31
LAS4b	3.377	1.974	15.43	3.174	5.276	9.94	105.8

- Bleu : <2, carence à faible enrichissement
- Vert: 2 > - < 5, enrichissement modéré
- Jaune: 5 > - < 20, enrichissement important
- Orange : 20 > - < 40, enrichissement élevé
- Rouge : > 40, enrichissement extrêmement élevé

Les valeurs des FE montrent un enrichissement modéré à extrêmement élevé pour tous les éléments étudiés à l'exception de l'As sur la partie fluviale et du Ni en LAS3b, LAS4a et LAS4b sur la partie marine. La station LAS_RIV montre les valeurs de FE pour Cr, Ni, Cu, Cd, Pb et Hg les plus élevées comparées aux autres stations le long de la rivière. Les sédiments fluviaux sont extrêmement enrichis en Cd ($EF > 60$) par rapport aux sédiments marins ($EF < 30$). Les sédiments marins sont, quant à eux, fortement enrichis en Cu, Cd, Pb et extrêmement enrichis en Hg ($EF > 100$) ce qui contraste avec les sédiments fluviaux ($5 < EF < 20$). De même, les sédiments marins sont modérément enrichis par l'As et le Cr.

IV.1.1.2.1. Extractions sélectives

Les résultats des extractions sélectives sont présentés dans la Figure IV-5 afin d'estimer la distribution des ETMM dans les phases sédimentaires. Les pourcentages d'extraction par l'ascorbate, NaOH et HCl par rapport à la teneur totale mesurée après digestion à l'eau régale sont représentés dans la Figure IV-5, A, B et C, respectivement. Pour chaque élément (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni et Pb), les histogrammes sont représentés de la source (gris clair) vers la rade (gris foncé).

Pour les extractions à l'ascorbate (Figure IV-5, A), les éléments extraits par ordre décroissant sont $Co > As > Ni > Cr > Pb$. Le pourcentage de Co_{Asc} diminue lorsqu'on passe de LAS_AMONT (97 %) à LAS_4b (22 %) avec une exception à la station LAS_AVAL (28 %). Le Ni_{Asc} présente le même comportement que le Co_{Asc} mais avec des moindres pourcentages. Le Cr_{Asc} présente un comportement proche de l' As_{Asc} dans une moindre ampleur : une extraction légèrement croissante du Las vers la rade, avec des extractions supérieures à la tendance au niveau de LAS_RIV, LAS2a et LAS2b.

Pour les extractions avec la solution alcaline (Figure IV-5, B), As et Cu ($As \gg Cu$) sont les deux seuls éléments significativement extraits. En milieu fluvial, Cu_{NaOH} et As_{NaOH} sont légèrement extraits ($< 10\%$). Le pourcentage d' As_{NaOH} extrait diminue de la sortie du Las (35 % à LAS2a, 45 % à LAS2b) jusqu'à la dernière station de la baie (24 % à LAS4a).

Tous les éléments étudiés sont extraits de manière significative avec la solution acide (Figure IV-5, C) et ils montrent le même comportement. Le pourcentage d'extraction à l'acide a

tendance à diminuer lorsqu'on passe de LAS_AMONT à LAS4b pour tous les éléments à l'exception de As_{HCl}, qui est faible en milieu fluvial et constant en milieu marin.

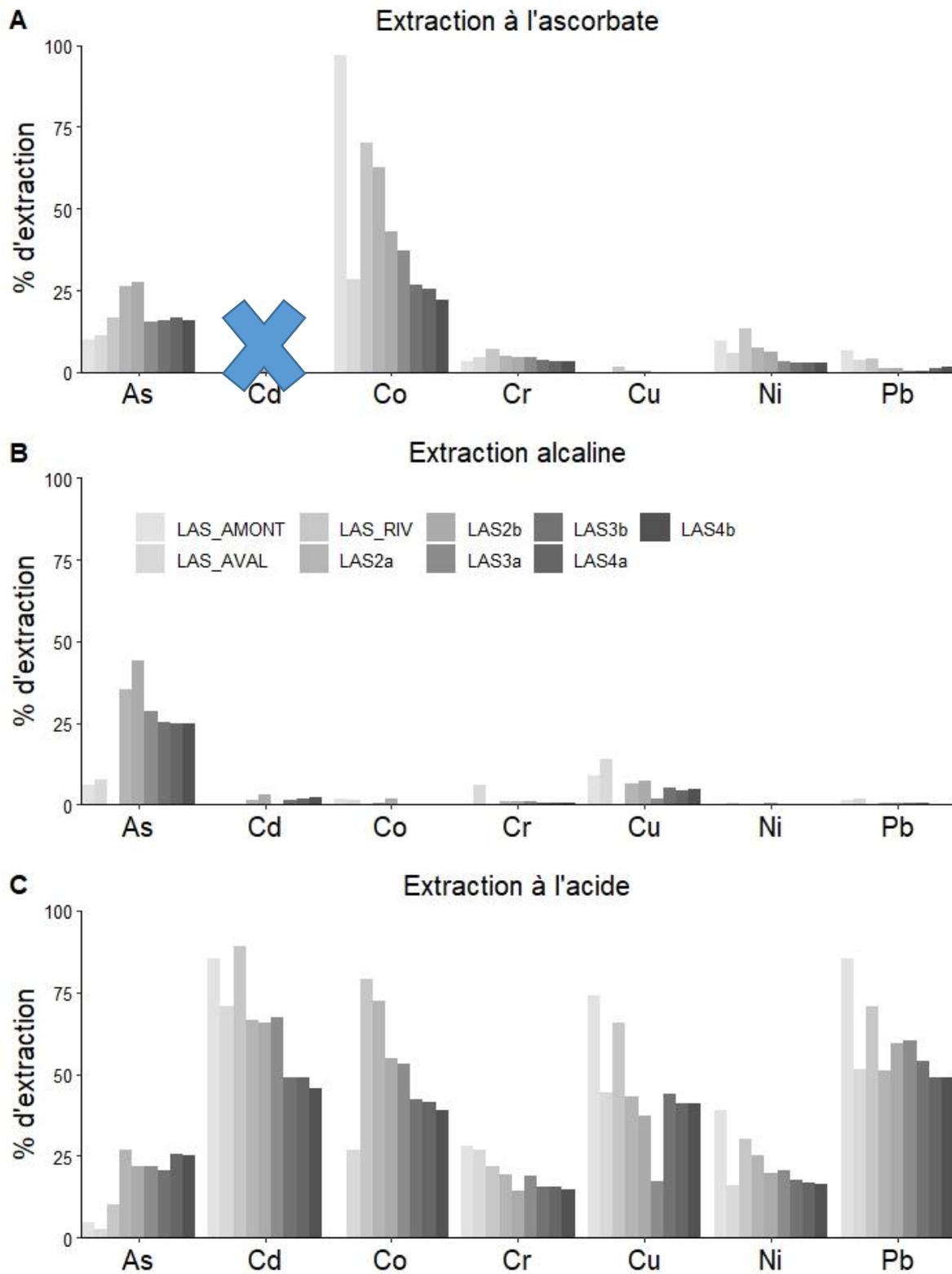


Figure IV-5: Pourcentages d'extractions sélectives des ETMM par l'ascorbate (A), l'acide HCl (B) et alcaline par NaOH (C) dans les sédiments superficiels le long des transects fluvial et marin de la rade de Toulon. Le symbole X en bleu indique que les mesures de Cd ne sont pas présentées.

IV.1.1.3. Caractéristiques physico-chimiques des eaux de surface

Le Figure IV-6 présente le pH, Eh, salinité et COD dans les eaux de surface le long du transect rivière-mer. Les teneurs en oxygène sont de 128 %, 81 %, 106 % et 104 % à LAS_BAR, LAS_AMONT, LAS_AVAL et LAS_RIV (station la plus proche de l'exutoire), respectivement. Dans la rade de Toulon, l'oxygène n'a été mesuré qu'à pt_8 (109 %) et pt_13 (109 %) (Figure II-2). Le long du transect, le pH reste stable autour de $7,67 \pm 0,21$. À l'exception du LAS_AMONT où le pH diminue à 7,18, juste après le barrage. Le potentiel Eh diminue de la source (LAS_BAR) à l'estuaire (LAS_RIV), et remonte à 500 mV dans la partie marine du transect. Toutes les mesures d'Eh sont positives indiquant des milieux oxiques et bien oxygénés (Figure IV-6). La saturation en oxygène (109 %), le pH ($7,71 \pm 0,04$), le potentiel redox ($343,8 \pm 121,6$ mV) et la salinité ($38,1 \pm 0,1$ psu) peuvent être considérés constants dans la partie marine du transect.

La concentration de COD à la station LAS_BAR est de l'ordre de $1,4 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$, cette station est collectée directement au barrage de Dardenne. La concentration de COD est de $0,9 \pm 0,3 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ le long du Las (Figure IV-6). Ces concentrations sont inférieures à celles observées par Vignudelli et al. (2004) dans la rivière Arno en Italie ($\sim 4 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$). Les concentrations de COD observées dans toutes les stations de la rade sont de $0,9 \pm 0,1 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ avec une concentration de COD est de $1,1 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ au pt_6_1. Ces valeurs sont similaires à celles observées par Dang et al. (2014b) pour la rade de Toulon et à celles observées par Oursel et al. (2013) dans la baie de Marseille.

IV.1.1.4. Concentrations des ETMM dissous dans les eaux de surface

Les concentrations en ETMM dissous dans les eaux de surface sont présentées dans la Figure IV-7. Les concentrations d'Al dissous (Al_D) sont constantes à toutes les stations étudiées (113 ± 22 nM) et inférieures au concentration maximum en milieu marin (~ 174 nM) (Rolison et al., 2015), sauf au LAS_AMONT où l' Al_D atteint une concentration élevée (690 nM), mais compatible avec un pH plus bas observé à cette station. Le Mn dissous (Mn_D) décroît de LAS_AMONT jusqu'à LAS_RIV, tandis que dans les eaux de mer, les concentrations sont constantes ($19,5 \pm 1,3$ nM) et supérieures à la valeur d'entrée dans la rade. Le fer dissous (Fe_D) montre des concentrations entre 17 et 216 nM dans les eaux du Las. Également pour les

stations marines pt5_1 et pt6_1, les concentrations de Fe_D sont de l'ordre de 17 nM, alors qu'aux stations pt_8, pt_9 et pt_13, elles sont proches de 875 nM. Ces valeurs sont anormales par rapport à la valeur attendue en milieu marin (~ 30 nM). Des concentrations de Fe_D élevées d'ordre 200 μM ont déjà été observées par Dang et al. (2015a) durant la même période de l'année, mais jamais à des niveaux aussi élevés.

Pour le chrome dissous (Cr_D), les valeurs de concentrations sont de $2,24 \pm 0,17$ nM dans les eaux du Las avec une concentration maximale de 4,6 nM pour LAS_AMONT. La valeur moyenne dans les échantillons des eaux de mer est de $3,9 \pm 0,8$ nM. Concernant le cobalt dissous (Co_D) le comportement est différent : la concentration moyenne est de $0,67 \pm 0,04$ nM dans les eaux fluviales et de $0,23 \pm 0,07$ nM pour les eaux marines (Figure IV-7). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles trouvées en Mer Méditerranée ($\sim 0,35$ nM) par Dulaquais et al. (2017). Le long du transect fluvial, la variabilité de la concentration en nickel dissous (Ni_D) est forte (7,5 à 24 nM), alors que la concentration en Ni_D reste constante en milieu marin ($6,61 \pm 0,62$ nM) (Figure IV-7). Cette concentration côtière est légèrement supérieure à celle trouvée en Mer Méditerranée (~ 5 nM) (Boyle et al., 1985).

La concentration en cuivre dissous (Cu_D) augmente régulièrement de la source LAS_BAR (3,0 nM) à l'estuaire LAS_RIV (11,2 nM). Tandis qu'en milieu marin, la concentration est constante et nettement plus élevée : $19,89 \pm 2,39$ nM. Cette valeur de Cu_D en milieu marin est supérieure à la valeur attendue pour des eaux marines (~ 2 nM) (Boyle et al., 1985), mais il a déjà été montré que la rade de Toulon présente une contamination spécifique en Cu importante avec des concentrations de l'ordre de 20 nM (Dang et al., 2015a).

L'arsenic dissous, As_D , présente un comportement opposé à celui de Co_D . Les concentrations dans les eaux fluviales sont basses (< 5 nM) et la concentration moyenne en milieu marin est de $22,31 \pm 1,53$ nM. En Mer Méditerranée, la concentration d'arsenic varie entre 17 et 19 nM (Michel, 1993). Enfin, le plomb dissous (Pb_D) montre un comportement identique au Cu_D . Il présente une augmentation de la source LAS_BAR (0,2 nM) à l'estuaire LAS_RIV (0,4 nM), puis une concentration plus forte et constante dans les eaux marines de $1,15 \pm 0,06$ nM (Figure IV-7). En milieu marin méditerranéens, les concentrations mesurées sont situées entre 0,03 - 0,64 nM (Cossa et al., 1993), mais tout comme le Cu_D , la rade de Toulon présente une contamination spécifique déjà montrée, proche des valeurs trouvées dans ce travail (Dang et al., 2015a).

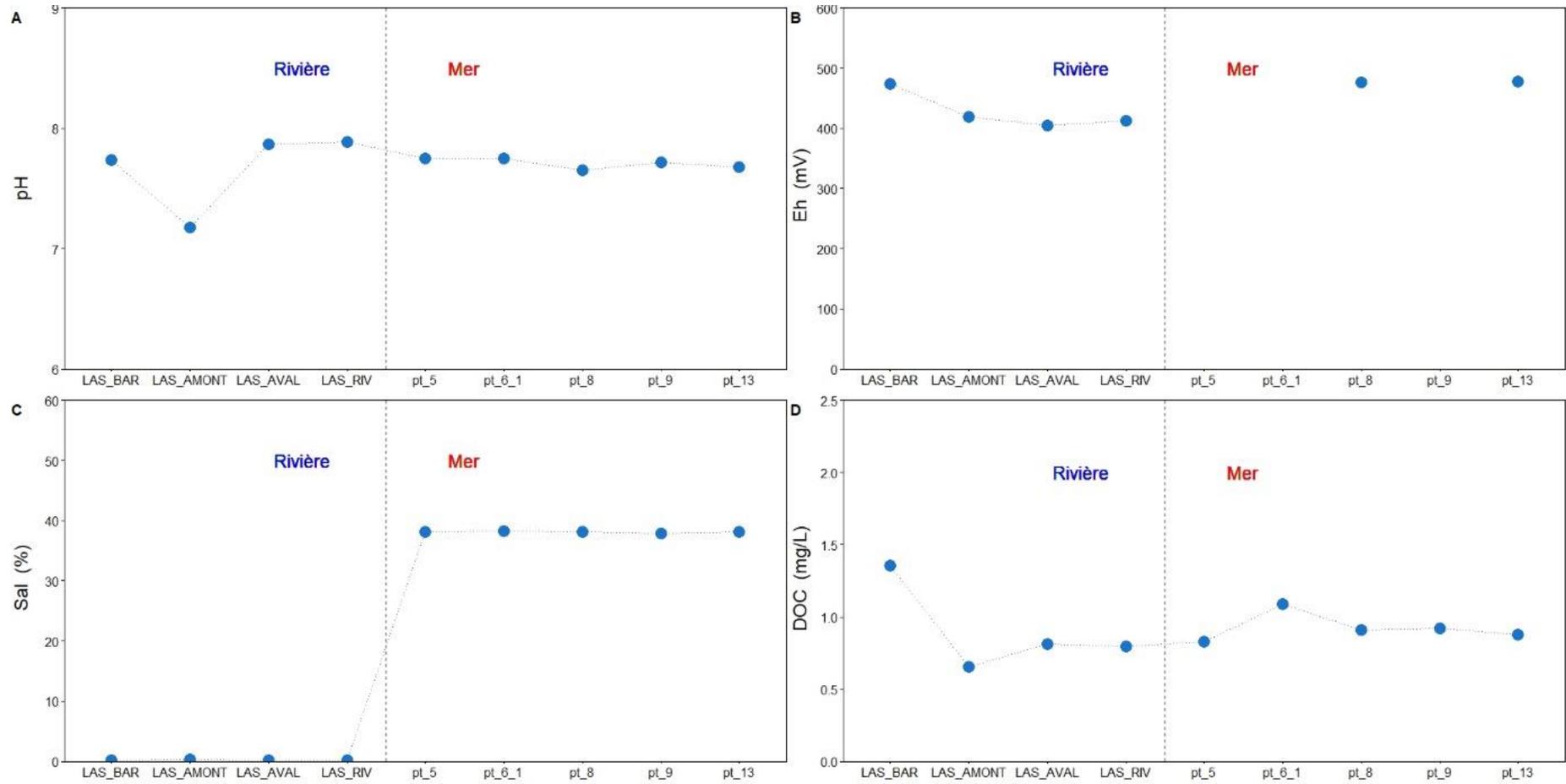


Figure IV-6: pH, Eh, salinité et COD le long du transect fluvial et marin dans la rade de Toulon.

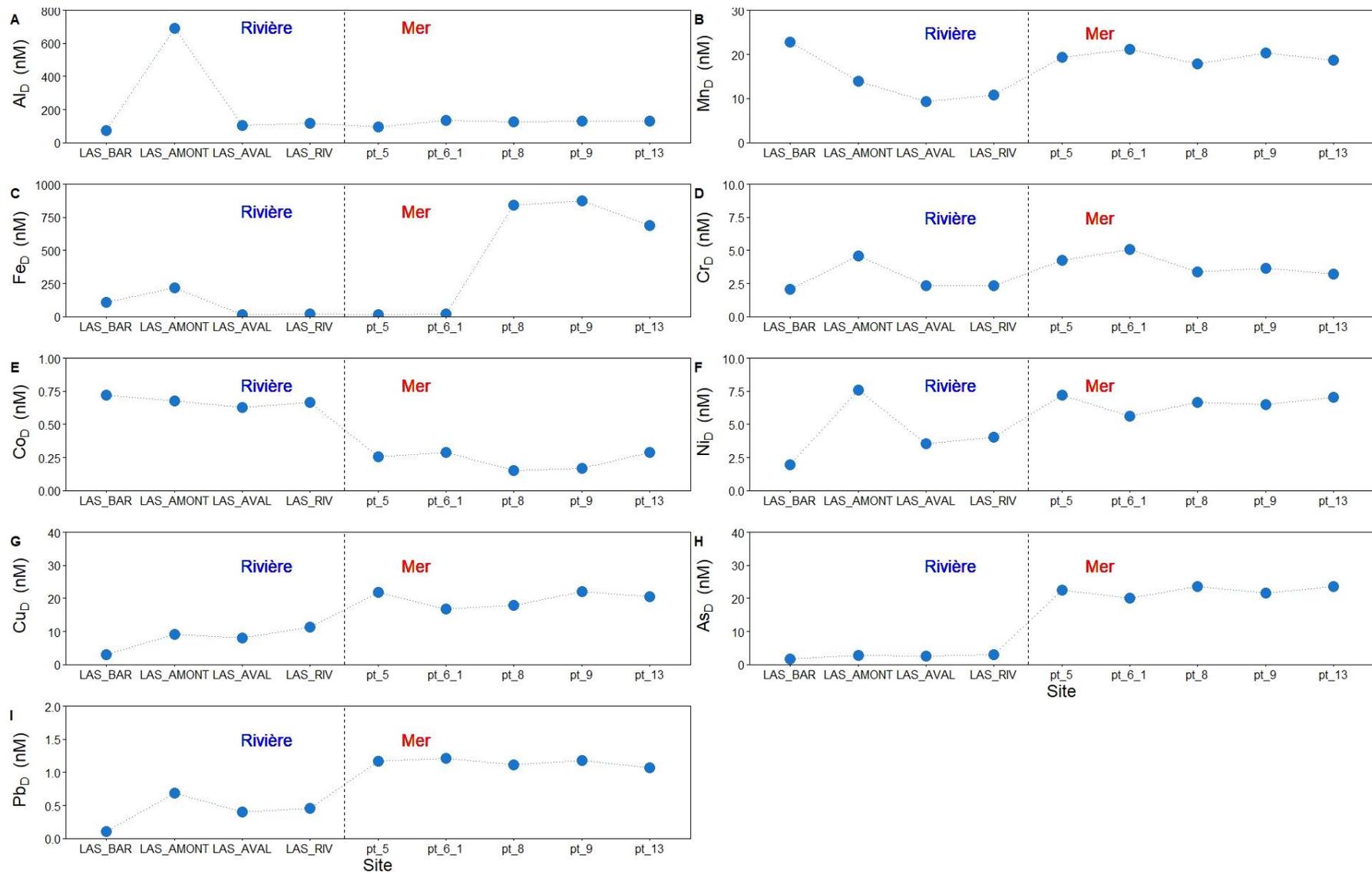


Figure IV-7: Concentration en ETMM dissous le long de la rivière Las et dans la rade de Toulon.

IV.1.2. Comportement des ETMM le long du transect Las - rade de Toulon

IV.1.2.1. Composition des sédiments superficiels

Le long du transect fluvial, la granulométrie montre que la fraction de sable grossier (entre 200 et 2 000 μm) prédomine. En outre, LAS_RIV, bien qu'encore fluvial (Sal \ll 35) montre déjà un enrichissement de la fraction de sable fin. La fraction prédominante le long du transect marin est le sable fin ($<200 \mu\text{m}$) et le limon/argile ($<63 \mu\text{m}$). Ceci est une conséquence connue de l'hydrodynamisme affectant les particules. Les particules plus fines sont transportées plus loin par les courants. Toutefois, le pourcentage de sable grossier est non négligeable pour LAS2a, LAS3a et LAS4a (Figure IV-1). Cette distribution de taille le long du transect marin est similaire à celle observée par Tessier (2012) dans la petite rade de Toulon, et témoigne d'un système relativement bien établi hydrodynamiquement. La teneur en COP tend à augmenter en allant de LAS_AMONT vers la rade à LAS4b, en même temps que la fraction fine augmente. Ce comportement est également observé dans d'autres sites méditerranéens comme dans le golfe de Cagliari - Sardaigne (Schintu et al., 2016). De même, les teneurs totales en soufre, Al, Mn et Fe augmentent en parallèle avec l'augmentation de la fraction argileuse fine. Les corrélations entre l'Al et le Mn ($r^2 = 0,82$) ou le Fe ($r^2 = 0,95$) indiquent une signature terrigène des particules telles que les aluminosilicates, la goëthite et les (oxy)hydroxydes de Fe amorphes dans les sédiments superficiels.

IV.1.2.2. La contamination en ETMM

IV.1.2.2.1. *Dans les sédiments superficiels*

La teneur en ETMM dans les sédiments fluviaux est inférieure par rapport à celle des sédiments marins. Les éléments étudiés montrent une forte corrélation entre eux et une légère corrélation avec le COP (Annexe IV.1-3). La teneur de l'ensemble des éléments étudiés, à l'exception du Cd et de Co, tend à augmenter en passant du Las vers la rade (Figure IV-3) en même temps que la diminution de la taille des particules sédimentaires (Figure IV-1). Cette augmentation des teneurs en Cr, Ni, Cu, Pb, As, Hg régulière avec le transect est dû à un effet de taille des particules, les fractions fines étant transportées plus loin : effet du tri

granulométrique hydrodynamique et possédant une surface spécifique plus élevée, plus efficace pour l'adsorption des métaux (Taylor et Boult, 2007). L'augmentation des teneurs est essentiellement due à la présence de particules fines d'origine continentale qui pourraient être apportées par le Las. Les ratios ETMM/Al obtenus divisent les éléments étudiés en deux groupes (Annexe IV.1-4). Dans le premier groupe, les valeurs ETMM/Al de Cd, Pb, Cr, Mn, Fe, Co et Ni sont fortement corrélées les uns avec les autres ($0,70 < r^2 < 0,98$) suggérant une source continentale commune de ces éléments au fil du temps comme suggéré par Resongles et al. (2014). Le deuxième groupe, constitué d'As, Cu et Hg ($0,70 < r^2 < 0,98$), montre une signature géochimique différente, des particules marines riches en Hg, As et Cu malgré la normalisation à l'Al.

La comparaison des teneurs en ETMM par rapport à d'autres rivières méditerranéennes (Benabdelkader et al., 2018; Boubonari et al., 2008; Davide et al., 2003; Lasheen and Ammar, 2009; Tovar-Sánchez et al., 2016) influencées par des sources anthropiques tels que les effluents des zones industrielles et les eaux usées non traitées (Tableau I-5) montrent que les sédiments du Las présentent de teneurs légèrement élevées en As, Cr, Co, Ni et Hg (Annexe A). Les teneurs en ETMM (Cr, Co, Ni et Hg) à la station LAS_RIV sont de même ordre que celles observées dans les rivières méditerranéennes influencées par les sources anthropiques avec des valeurs de FE élevées (> 10), indiquant un enrichissement de ces éléments à cette station.

La teneur en Cd constante tout au long du transect fluvial ($0,69 \pm 0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$) est de la même grandeur que celles observées dans le fleuve Po en Italie ($0,70 \pm 0,04 \mu\text{g.g}^{-1}$) influencé par des effluents industriels (Tableau I-5 et Annexe A). Le FE > 60 du Cd dans les sédiments fluviaux par rapport aux sédiments marins (FE < 30) reflète la contribution du Las au moins en partie à la contamination des sédiments marins par le Cd. La teneur en Pb ($63 \pm 20 \mu\text{g.g}^{-1}$) et en Cu ($34 \pm 25 \mu\text{g.g}^{-1}$) est intermédiaire à celles mesurées dans le Po en Italie, celles de l'Evros en Turquie et celles du Nile en Égypte. Particulièrement, les FE du Cu et du Pb en LAS_RIV sont > 40 et > 27 , respectivement, indiquant un enrichissement élevé de ces deux éléments à cette station. Par contre, les teneurs en ETMM dans le Las sont moins élevées par rapport à celles dans la rade ce qui indique que les sédiments du Las ne contribuent pas significativement à la contamination des sédiments de la rade.

La comparaison des teneurs ETMM avec d'autres zones de la mer Méditerranée (Briant et al., 2013; Buccolieri et al., 2006; Schintu et al., 2016) (Tableau I-5) montre que les sédiments superficiels de la rade de Toulon présentent des teneurs élevées en As, Cu, Pb et Hg (Annexe A). La teneur en Cd ($0,66 \pm 0,38 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans les sédiments marins est du même ordre de grandeur que celles observés dans le port de Cagliari - Sardaigne ou dans la rade de Toulon (Tableau I-5). La rade de Toulon est fortement enrichie en ETMM, en particulier le Cu ($15 < \text{FE} < 40$, à l'exception de LAS3a) et le Pb ($\text{FE} > 10$) et extrêmement enrichie en Hg ($\text{FE} > 100$). Ces résultats montrent que les sédiments de la rade de Toulon, dans cette partie de la rade, sont fortement contaminés en As, Cu, Pb et Hg. Le $\text{FE} > 100$ pour le Hg dans les sédiments marins par rapport aux sédiments fluviaux ($5 < \text{FE} < 20$) indique que le nord de la petite rade est extrêmement contaminé par le Hg. Cette contamination en mercure peut être due aux bombardements survenus lors de la 2^{nde} guerre mondiale, comme cela était suggéré dans les études précédentes dans la rade (Dang, 2014; Tessier, 2012). Les sédiments marins sont fortement contaminés en Cu et en Pb, comme mis en évidence dans des études antérieures (Misson et al., 2016; Tessier, 2012) et ils sont modérément contaminés par l'As. Cette contamination de la rade par l'As, le Cu et le Pb est probablement liée à l'activité portuaire et à l'activité militaire dans la rade ou même probablement au rejet des eaux usées (Tessier, 2012).

D'après les extractions sélectives avec la solution ascorbate (Figure IV-5, A), on peut supposer que le Co est associé aux phases réductibles des (oxy)hydroxydes de Fe surtout le long du transect fluvial. D'autre part, l'As et le Ni sont légèrement associés aux phases réductibles. De même, l'As est l'élément le plus extrait avec la solution alcaline. Ces résultats d'extraction supportent l'idée d'une forte affinité d'As avec la MO ou plus simplement la possibilité de la présence de l'As sous forme des oxyanions dans les sédiments (Redman et al., 2002). En effet, l' AS_{NaOH} est fortement corrélé avec le carbone organique extrait (COE) ($r^2 = 0,93$). De plus, la sorption de l'arsenic sur des (oxy)hydroxydes de fer n'est pas négligeable (Redman et al., 2002). Le Cu est légèrement extrait avec la solution alcaline suggérant une légère affinité du Cu avec des complexes de la matière organique (Brooks et al., 2007; Dang et al., 2020; Karlsson et al., 2006). Les éléments étudiés sont fortement extraits avec la solution acide suggérant que les phases porteuses peuvent être les carbonates, les AVS et les oxydes.

En résumé, ces résultats montrent que le Las transporte des particules faiblement contaminées ($FE < 15$) sauf pour le Cd ($FE > 60$). Un tri granulométrique est observé de l'exutoire du Las vers le large et les ETMM sont associés à la fraction fine qui est majoritaire dans la rade de Toulon. Ces résultats montrent également une co-contamination de la rade de Toulon en As, Cu, Pb et Hg.

IV.1.2.2.2. Dans les eaux de surface

La concentration des ETMM dissous le long de Las ne dépasse pas la moyenne mondiale des rivières proposée par (Gaillardet et al. (2003) (Tableau I-2 et Annexe C). Ces concentrations sont légèrement supérieures à celles obtenues dans la rivière Krka - Croatie (Elbaz-poulichet et al., 1991) (Tableau I-7), un site non pollué et inférieures à celles observées dans le fleuve Po en Italie ou le Rhône en France. Ces résultats montrent que le Las rentre dans la catégorie des petits fleuves urbains peu ou pas contaminés en ETMM dissous.

En comparant les concentrations en ETMM dissous dans la rade avec quelques valeurs références de la mer Méditerranée (Morley et al., 1997; Sohrin and Bruland, 2011; Tankere and Statham, 1996) (Tableau I-2 et Annexe C), les eaux de la rade de Toulon montrent des concentrations élevées en As, Co, Cu, Ni et Pb. Par rapport à d'autres sites méditerranéens (Tableau I-7), les eaux de la rade présentent une contamination avérée en ETMM dissous. Les concentrations de Cu et de Pb dissous obtenues dans les eaux de surface sont de même grandeur que les concentrations obtenues dans les eaux de surface en novembre 2012 (Dang et al., 2015a) et en février 2014 (Coclet et al., 2018). Ceci montre un certain état permanent de cette contamination. Les résultats obtenus en ETMM dissous confirment ceux trouvés dans les études précédentes qui décrivent le caractère anthropique de la multi-contamination des eaux de la rade de Toulon excepté pour Co et Ni (Coclet et al., 2018; Cossa et al., 2014; Dang et al., 2015a; Pougnet et al., 2014; Tessier et al., 2011) (Tableau I-7 et Annexe C).

Dans cette étude, la tendance générale de la concentration des éléments suivants Mn_D , Fe_D , Ni_D , Cr_D , Cu_D , As_D et Pb_D est d'augmenter en passant de la rivière vers l'extérieur de la rade, à l'exception de Co_D où une plus forte concentration est observée le long du Las. Ce comportement est aussi accompagné par des teneurs élevées en ETMM dans les sédiments de la rade. Ce comportement indique que les eaux du Las ne présentent pas un effet de

contamination significatif lors de période d'étiage. Les concentrations élevées des ETMM dissous dans la rade proviennent d'autres sources que le Las, comme de la remise en suspension des sédiments par les activités maritimes (militaire et civile), et les événements naturels (tempête, houle, ...), qui entraînent un relargage des ETMM par oxydation des phases porteuses.

IV.1.3. Conclusion sur les apports de Las

Les stations étudiées dans la zone Nord-Est de la rade de Toulon, présentent une contamination avérée pour certains ETMM dans les sédiments (As, Cu, Pb et Hg) et les eaux (As, Cu et Pb). Ces contaminations ont été décrites précédemment pour les eaux et d'autres points de la rade et semblent permanente, montrant l'influence des activités anthropiques dans la rade. Les sédiments du Las présentent des teneurs élevées en Pb, en Cu et en Cd, alors que les eaux du Las présentent des concentrations moins élevées en ETMM que celles de la rade à l'exception de Co. En effet, le Las présente des concentrations de Co_D plus fortes que dans les eaux de forte salinité. Toutefois, un gradient de Co n'est pas observé de LAS2a à LAS4b, pour cela un prélèvement des sédiments superficiels et une investigation seront nécessaires pour écarter l'hypothèse d'une contamination ponctuelle. Ces résultats montrent donc que le Las contribue peu à la contamination sédimentaire de la rade de Toulon. Afin de comprendre l'impact du Las sur les sédiments de la rade, il serait nécessaire dans l'avenir de prévoir des prélèvements en surface peu après une forte précipitation transportant les sédiments du fleuve dans la rade où il existe un gradient de salinité.

IV.2. Métaux traces dans les sédiments de la rade de Toulon (France)

L'objectif de cette partie du chapitre IV est d'étudier l'impact de la diagenèse précoce sur la distribution des ETMM sur trois carottes situées dans un gradient spatial en aval de la sortie du Las (Figure II-2). Cette partie de la rade, située en face du Las, n'a pas encore été étudiée dans le détail en termes de diagenèse. La même stratégie que celle décrite au chapitre III.2 a été adoptée pour ce chapitre.

IV.2.1. Résultats des teneurs en ETMM dans les profils sédimentaires

IV.2.1.1. Géochimie des sédiments

Les résultats de granulométrie des couches de surface, milieu et fond sont présentés (Figure IV-8) afin de suivre l'évolution de la granulométrie le long des carottes sédimentaires. La fraction 60 - 200 μm est prédominante aux stations LAS4, LAS3, LAS2 en surface et LAS1 en profondeur. Dans les sédiments de LAS2, la fraction fine (20 - 60 μm) prédomine dans les couches profondes.

Le Tableau IV-4 présente les phases minérales présentes, la valeur moyenne des teneurs sédimentaires en COP, ST, Al, Mn, Fe, NT et Ti le long des profils de LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4. La minéralogie (Tableau IV-4) montre la présence systématique de quartz et calcite dans la couche superficielle dans les carottes sédimentaires typique des sédiments terrigènes-lithogéniques. La présence de pyrite n'est détectée que dans les couches profondes à la station LAS2 (- 44 cm) (Annexe IV.2-1). Aux stations LAS3 et le LAS4, l'enrichissement en pyrite débute dans les couches moyennes (à - 18 cm) (Annexe IV.2-1).

Les pourcentages moyens en COP sont compris entre 2,2 % (au LAS2) et 3,4 % (au LAS3) (Tableau IV-4). Ces valeurs sont similaires à celles trouvées précédemment pour des sédiments géographiquement proches (Dang et al., 2014a). Le pourcentage moyen en Al varie entre 1,2 % (LAS1) et 5,3 % à la station la plus éloignée de l'embouchure du Las (LAS4) (Tableau IV-4). Les pourcentages moyens en Fe évoluent de la même manière de 1,1 % à la station LAS1

à 3,6 % à la station LAS4 (Tessier, 2012). Par contre, Mn présente des teneurs variant entre 110 - 184 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

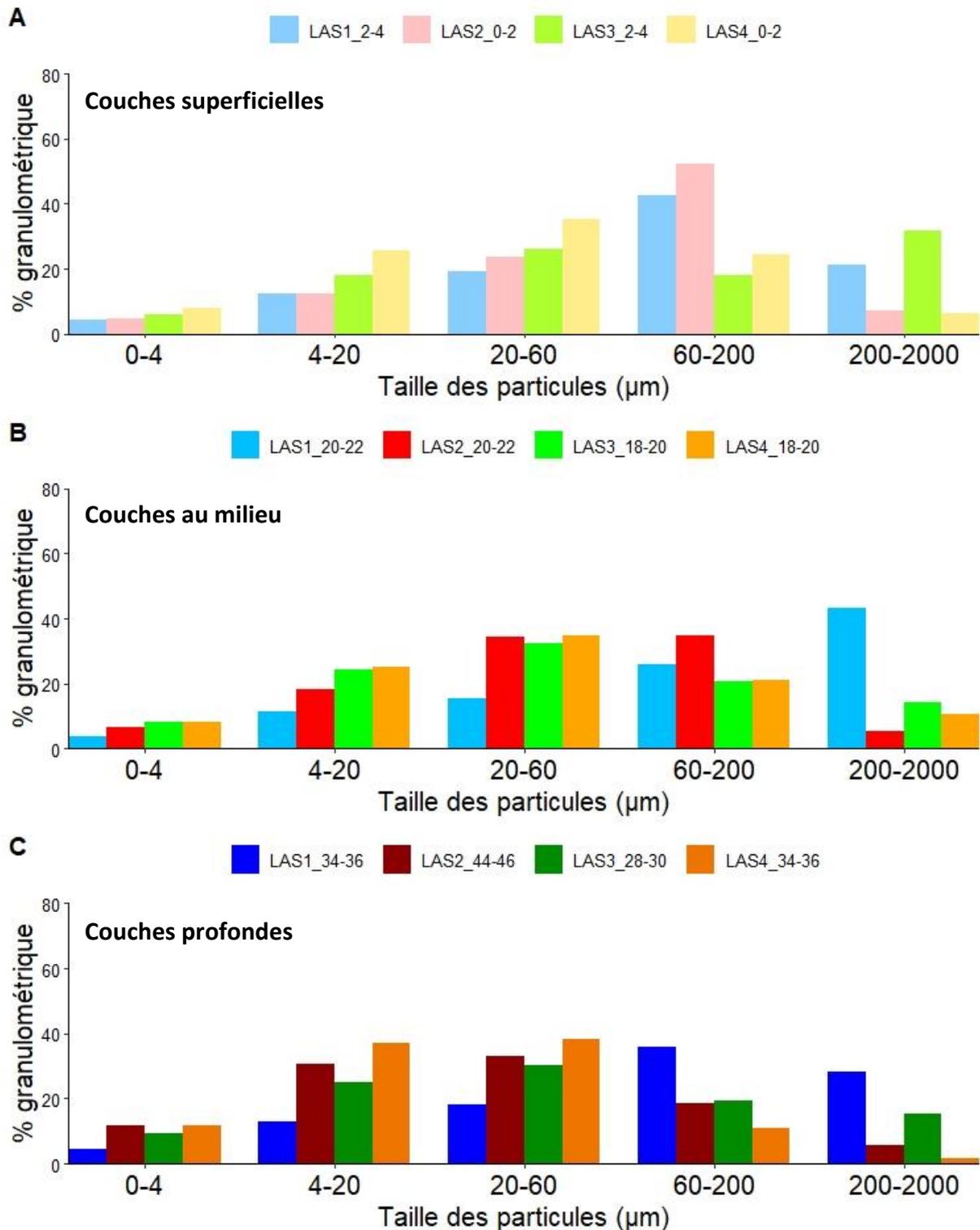


Figure IV-8: Pourcentage de granulométrie (en nombre) dans différentes couches des quatre carottes sédimentaire LAS1 (bleu), LAS2 (rouge), LAS3 (vert) et LAS4 (orange) en surface (clair), milieu (normal) et fond de carotte (foncé) dans la rade de Toulon.

CHAPITRE IV – RADE DE TOULON - FRANCE

Tableau IV-4: Composition minéralogique et valeurs min, max et moyennes de COP, ST, NT, Al, Mn, Fe et Ti dans les sédiments étudiés de la rade de Toulon.

		Minéralogie	COP (%)	ST (%)	NT (%)	Al (%)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe (%)	Ti ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
LAS1 (20) ^a	Min-max	Quartz/Calcite/	1,0 -	0,06 -	0,06 -	0,9 -	75 -	0,7 -	533 -
		Dolomite	3,6	0,27	0,27	1,7	200	1,7	778
	Moyenne	2,2 ±	0,3 ±	0,14 ±	1,2 ±	117 ±	1,1 ±	611 ± 63	
			0,6	0,2	0,06	0,2	35	0,3	
LAS2 (25)	Min-max	Quartz/Calcite/	0,9 -	0,02 -	0,05 -	0,6 -	52 -	0,8 -	412 -
		Dolomite/Pyrite	4,7	2,4	0,4	6,7	186	3,5	1200
	Moyenne	2,6 ±	0,7 ±	0,19 ±	2,5 ±	110 ±	1,5 ±	688 ±	
			1,1	0,7	0,12	1,9	37	0,9	257
LAS3 (16)	Min-max	Quartz/Calcite/	1,9 -	0,4 -	0,17 -	2,1 -	106 -	1,5 -	63 -
		Dolomite/Pyrite	4,8	1,7	0,41	5,4	195	2,7	1250
	Moyenne	3,4 ±	1,2 ±	0,28 ±	3,7 ±	145 ±	2,3 ±	916 ±	
			0,7	0,4	0,06	0,8	23	0,3	147
LAS4 (20)	Min-max	Quartz/Calcite/	1,9 -	0,5 -	0,17 -	4,3 -	156 -	2,9 -	1612 -
		Dolomite/Pyrite	2,9	1,6	0,23	7,2	222	4,6	2252
	Moyenne	2,3 ±	0,8 ±	0,19 ±	5,3 ±	184 ±	3,6 ±	1787 ±	
			0,3	0,3	0,02	0,9	19	0,5	225
Station 12 ^b		-	4 - 7	0,5 - 2	-	5 - 6	100 - 200	2 - 3	-

a. Nombre d'échantillons

b. (Dang et al., 2014b)

Les valeurs moyennes en ST varient entre 0,3 % (LAS1) et 1,2 % (LAS3) (Tableau IV-4). Les teneurs de Fe, de Mn et ST aux stations LAS3 et LAS4 sont similaires à celles observées par Dang et al. (2014b) dans une zone proche dans la même rade (Tableau IV-4), alors que celles aux stations LAS1 et LAS2 (stations proches de l'exutoire de Las) sont plus faibles. Les teneurs en Ti varient de la même manière que le Fe et augmentent de 611 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ au LAS1 à 1 786 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ au LAS4 (la station la plus éloignée de l'embouchure du Las). Ces teneurs à la station LAS4 sont similaires à celles observées par Tessier (2012) au pt MIS HR prélevé dans la rade (1000 - 2500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

A partir de l'ensemble des teneurs dans les différents profils sédimentaires aux différentes profondeurs, il a été possible de produire une matrice de corrélation. Certaines corrélations remarquables sont présentées dans l'Annexe IV.2-2. Une corrélation entre Al et Ti ($p = 0,05$) est observée à toutes les stations LAS1 ($r^2 = 0,66$), LAS2 ($r^2 = 0,95$), LAS3 ($r^2 = 0,84$) et LAS4 ($r^2 = 0,76$) (Figure IV-9, b). Le Fe et l'Al sont également significativement corrélés aux stations

LAS1 ($r^2 = 0,85$), LAS2 ($r^2 = 0,99$), LAS3 ($r^2 = 0,83$) et LAS4 ($r^2 = 0,94$). Bien que corrélées, à la station LAS4, les relations Fe-Al et Ti-Al montrent un décalage par rapport aux autres stations (Figure IV-9, a et b), indiquant probablement une source différente ou d'un enrichissement en Ti et Fe.

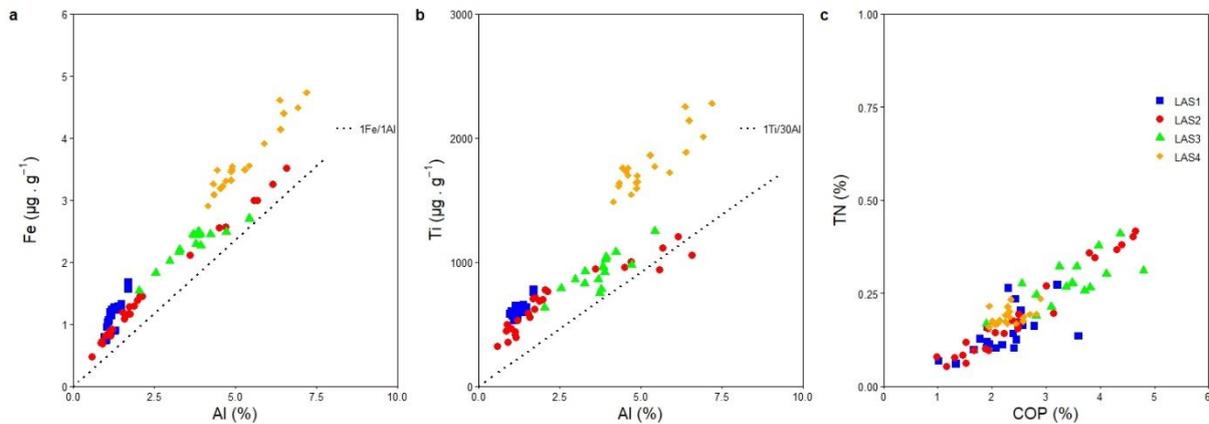


Figure IV-9: Relation entre les éléments Fe, Ti et l'Al et la relation entre le carbone organique particulaire (COP %) et l'azote total (NT %) dans les sédiments de la rade de Toulon.

Comme rappelé précédemment, la teneur en carbone et en azote des sédiments marins est associée à de nombreux processus tels que la diagenèse, le taux de sédimentation et la nature du dépôt (Avramidis et al., 2015; Bader, 1954; Froelich et al., 1979). Une corrélation linéaire est observée entre COP et NT ($r^2 = 0,85$) (Figure IV-9, c), ce qui signifie que la composition élémentaire de la matière organique est peu variable le long du transect des carottes sédimentaires.

IV.2.1.2. Profils sédimentaires des ETMM

Les profils de COP, de ST, d'Al et des ETMM sont présentés dans la Figure IV-10. Les profils COP de LAS1, LAS2 et LAS4 présentent la même tendance (Figure IV-10, A). Une diminution de pourcentage en COP dans les premiers centimètres, puis une augmentation à une valeur autour de 2 %. Les valeurs de COP à la station LAS1 sont plus variables. À la station LAS2, les pourcentages en COP tendent à augmenter avec la profondeur à partir de - 35 cm. À la station LAS4, les pourcentages de COP tendent à être constants le long de la profondeur après la diminution observée aux premiers centimètres. Par contre, le profil de COP à la station LAS3 ne suit pas le même comportement. Une augmentation du COP à 4 % jusqu'à - 10 cm est observée, puis une légère décroissance avec des valeurs hétérogènes autour de 2 - 3 %, voire

une augmentation à partir de - 23 cm. Ces valeurs sont proches de celles mesurées pour des sédiments proches du site d'étude en 2012 (Dang et al., 2014a). Les teneurs en ST (Figure IV-10, B) tendent à augmenter en profondeur aux quatre stations LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 en raison des conditions anoxiques et l'utilisation des sulfates dans les réactions diagénétiques conduisant à la composition du sulfure et des composés sulfurés.

Les profils d'Al (Figure IV-10, C) et de Fe (Figure IV-10, E) montrent le même comportement. À la station LAS1, les deux profils sont stables aux environs de $1,25 \pm 0,22$ et $1,11 \pm 0,26$ %, respectivement, avec une légère augmentation en profondeur. Aux stations LAS2 et LAS4, les teneurs d'Al et de Fe fluctuent légèrement, puis augmentent au-delà de - 35 cm ($Al_{LAS2} = 6,56$ %, $Fe_{LAS2} = 3,52$ %) et de - 21 cm ($Al_{LAS4} = 6,37$ %, $Fe_{LAS4} = 4,61$ %). À la station LAS3, des teneurs plus élevées sont observées aux 5 premiers centimètres, puis les teneurs d'Al et de Fe tendent à augmenter avec la profondeur ($Al_{LAS3} = 5,43$ %, $Fe_{LAS3} = 2,70$ %).

Les profils de Mn (Figure IV-10, D) aux stations LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 fluctuent et tendent à augmenter en profondeur pour atteindre des teneurs de $121 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $185 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $195 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $222 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement.

Le profil d'As (Figure IV-10, G) est stable à $5,3 \pm 1,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en fonction de la profondeur à la station LAS1. À la station LAS2, les teneurs d'As fluctuent légèrement, puis augmentent au-delà de - 35 cm jusqu'à $38 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. À la station LAS3, le profil d'As montre un déplacement à des teneurs plus élevées aux 5 premiers cm, puis tend à augmenter avec la profondeur ($41 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Après la diminution de la teneur d'As sur les premiers 10 cm au LAS4, une augmentation d'As est observée en profondeur jusqu'à $41 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figure IV-10, G).

Aux stations LAS1 et LAS2, les teneurs de Co (Figure IV-10, H) fluctuent légèrement et tendent à augmenter en profondeur pour atteindre $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $6,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement. Le Co_{LAS3} à la station LAS3 montre une augmentation dans les premiers cm, puis le Co reste constant $5,9 \pm 0,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. À la station LAS4, les teneurs sont relativement constantes avec quelques écarts importants le long de la profondeur $12,6 \pm 2,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Le profil du Cd à la station LAS1 augmente en profondeur et affiche les concentrations les plus élevées atteignant $4,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à - 35 cm dans les sédiments (Figure IV-10, I - points bleus). À la station LAS2, le profil du Cd reste relativement constant ($0,8 \pm 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la profondeur (Figure IV-10, I - points rouges). Cependant à la station LAS3, le profil du Cd montre

une valeur élevée entre - 10 cm et - 20 cm de profondeur à $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Au LAS4 (Figure IV-10, I - points oranges), les teneurs en Cd, augmentent avec la profondeur pour atteindre $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

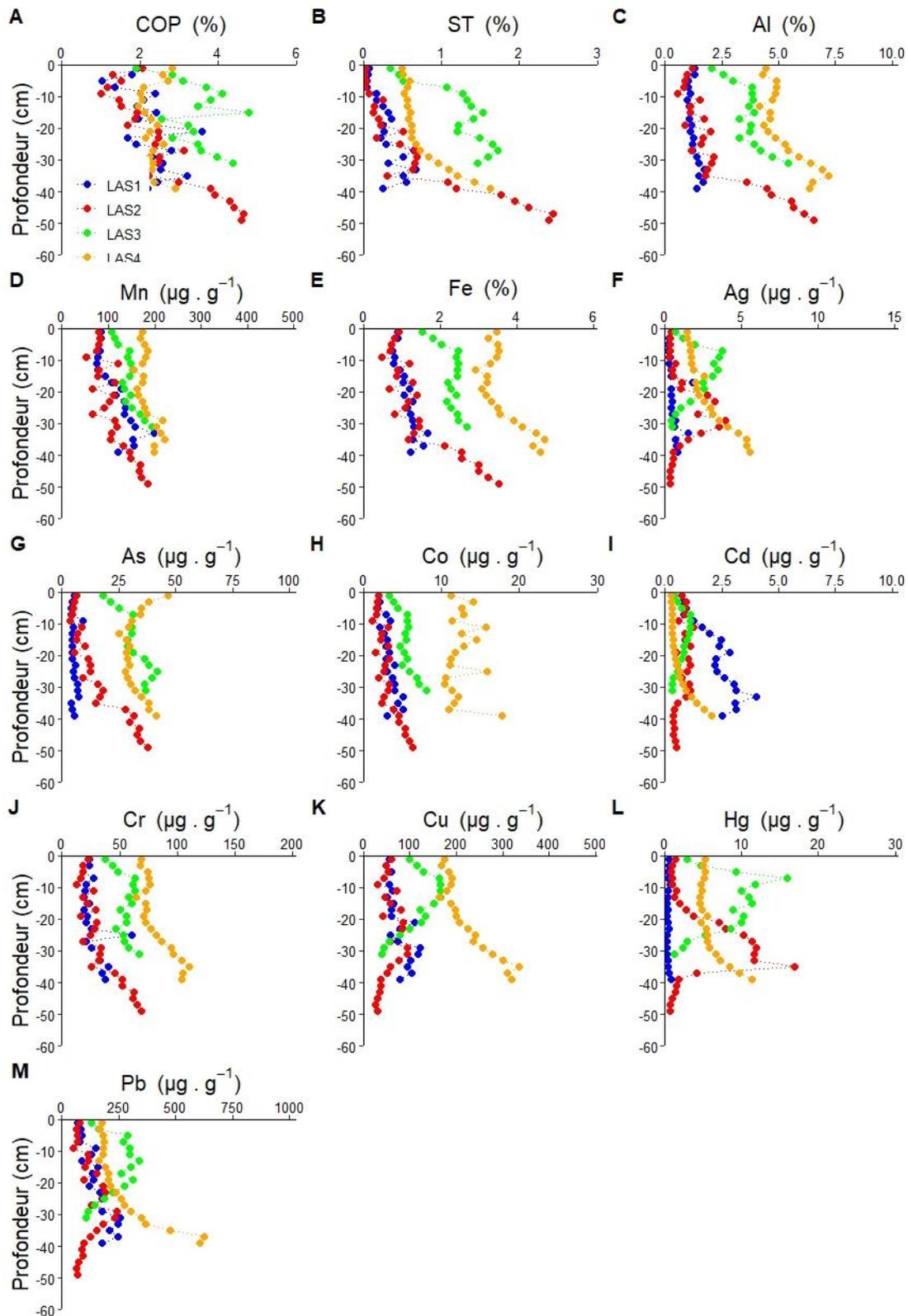


Figure IV-10: Profils de COT, TS et éléments majeurs/mineurs/traces dans les quatre carottes LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 collectées dans la rade de Toulon.

Aux stations LAS1, LAS2 et LAS4, les teneurs de Cr (Figure IV-10, J) fluctuent légèrement puis augmentent en profondeur pour atteindre des teneurs de $40,2 \mu\text{g.g}^{-1}$, $69,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $112 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement en fin de carotte sédimentaire. Le Cr au LAS3 présente une teneur nettement plus élevée dès la surface jusqu'au 8 premier centimètres, (de $37,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ à $63,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) puis augmente avec profondeur ($66,8 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Pour le LAS1, les teneurs en Cu (Figure IV-10, K) et en Pb (Figure IV-10, M) sont variables avec la profondeur. Au LAS2, les profils de Cu et de Pb montrent un maximum en profondeur à - 30 cm de $93,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $244 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivement. Pour le LAS3, un maximum de Cu de $167 \mu\text{g.g}^{-1}$ et de Pb de $340 \mu\text{g.g}^{-1}$ sont observés en surface à - 10 cm. Pour le LAS4, les teneurs en Cu et celle de Pb tendent à augmenter en profondeur à $336 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figure IV-10, K) et à $625 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figure IV-10, M), respectivement.

Les teneurs d'Ag (Figure IV-10, F) et Hg (Figure IV-10, L) pour le profil LAS1 sont relativement constantes le long de la profondeur ($0,6 \pm 0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $0,4 \pm 0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivement). Par contre, pour LAS2, le profil d'Ag et de Hg montre un maximum en profondeur à - 30 cm de $3,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ et de $16,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivement. Pour le LAS3, un maximum d'Ag de $3,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ et un maximum de Hg de $15,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ est observé de manière similaire entre - 10 cm et - 20 cm de profondeur, légèrement plus proche de la surface que pour LAS2. Finalement pour LAS4, les concentrations d'Ag et Hg tendent à augmenter avec la profondeur jusqu'à $5,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ et à $11,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement.

En résumé, Il est remarquable que la teneur moyenne en ETMM (Mn, Fe, Cr, Cu, Co, Ag et As) augmente en allant de LAS1 (en face de l'exutoire) à LAS4 (vers l'extérieur de la rade). La station LAS1 présentant les teneurs les plus faibles quelle que soit la profondeur, à l'exception du Cd. Trois comportements particuliers sont observés pour les différents profils de ETMM dans les quatre carottes sédimentaires.

- Le premier, une augmentation des teneurs en ETMM observée au LAS2 au-delà de - 35 cm, comportement que l'on retrouve également pour le COP, ST, Al et Fe. En plus, un maximum d'Ag, Cu, Pb et Hg est observé à - 35 cm au LAS2.
- Le deuxième comportement consiste à l'observation d'un maximum entre - 10 cm et - 20 cm pour les éléments suivants (Ag, Cr, Cu, Hg et Pb) au LAS3.

- Un autre comportement est l'augmentation des ETMM (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg et Pb) en profondeur au LAS4 accompagnée par l'augmentation de ST, Al et le Fe en profondeur.

IV.2.1.2.1. Facteurs d'enrichissement et relation des ETMM avec l'Al

Afin d'avoir une meilleure estimation de la contamination en ETMM, la normalisation par rapport au fond géochimique est effectuée. Les facteurs d'enrichissement (FE) d'As, Cd, Cr, Cu et Pb ont été calculés en utilisant le fond géochimique de la rade de Toulon suivant le protocole décrit par Tessier et al. (2011) et normalisé à l'Al pour tenir compte de l'effet de taille (Evans et al., 2003; Goldberg et al., 1979).

Les résultats des FE (Annexe IV.2-3) montrent que les carottes sédimentaires ont des valeurs de FE supérieures à 40 indiquant des sédiments extrêmement enrichis, tout au long du profil sédimentaire en Hg pour toutes les stations et en Cd pour les stations LAS1 et LAS2. Des valeurs de FE supérieures à 5 ont été observées pour Cd (LAS3 et LAS4), pour Cu (LAS1, LAS2 et LAS4) et pour Pb (LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4) pour toutes les couches sédimentaires (Annexe IV.2-3).

La Figure IV-11 montre les valeurs moyennes des FE dans les quatre carottes sédimentaires LAS1 (bleu), LAS2 (rouge), LAS3 (vert) et LAS4 (orange) dans la rade de Toulon. Les deux stations LAS1 et LAS2 présentent les FE les plus élevées pour Cu, Cd et Pb par rapport à LAS3 et LAS4 (Figure IV-11). Que ce soit pour le Cu, Pb et Cd, tous les sédiments sont significativement enrichis, fortement enrichis ou même extrêmement enrichis (cas du Cd dans LAS1 et LAS2) par rapport au fond géochimique. D'autre part, tous les sédiments étudiés sont modérément enrichis en Cr et As sauf dans le LAS1 où l'As montre un faible enrichissement (Figure IV-11).

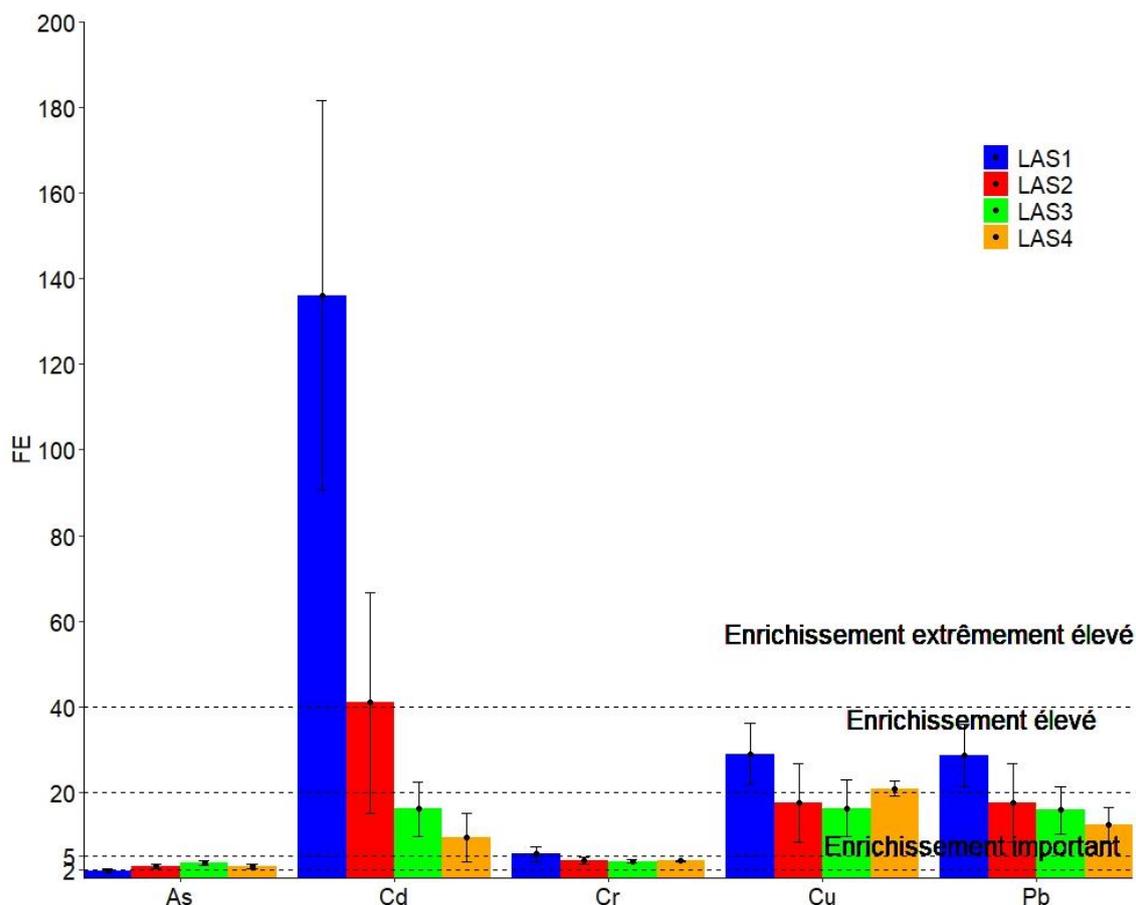


Figure IV-11: Moyenne et écart type du facteur d'enrichissement en métaux (FE) dans les quatre carottes «LAS1» (bleu), «LAS2» (rouge), «LAS3» (vert) et «LAS4» (orange). Les lignes pointillées indiquent quatre des cinq catégories citées dans la section II.2.1.2.1.

IV.2.1.2.2. Extractions sélectives

Les valeurs moyennes du pourcentage d'extraction sélective en As, Co, Cr, Cu et Pb par carotte sédimentaire sont présentées dans la Figure IV-12. Les résultats d'extraction d'Ag et de Cd ne seront pas présentés par la suite en raison de problèmes analytiques survenus lors des mesures.

Pour l'extraction à l'ascorbate (Figure IV-12, A), les éléments les plus extraits sont As_{ASC} puis Co_{ASC} et Cr_{ASC} , et peu ou pas d'extraction de Cu_{ASC} et de Pb_{ASC} . Pour As_{ASC} , le pourcentage d'extraction augmente de LAS1 à LAS2 (% maximale), puis décroît jusqu'à LAS4. La station LAS4 contient le plus de Co_{ASC} tandis que pour le Cr_{ASC} il n'y a pas de tendance. L'ordre d'extraction des ETMM avec HCl 1 M est $Cr \sim As \sim Co < Cu < Pb$ (Figure IV-12, B). Pour Pb_{HCl} , le pourcentage d'extraction est supérieur à 60 % dans la plupart des cas, et peut atteindre 90 % (pour Pb au LAS2). Les plus fortes extractions pour Cu_{HCl} et Pb_{HCl} sont observées pour LAS2, LAS3 et LAS4.

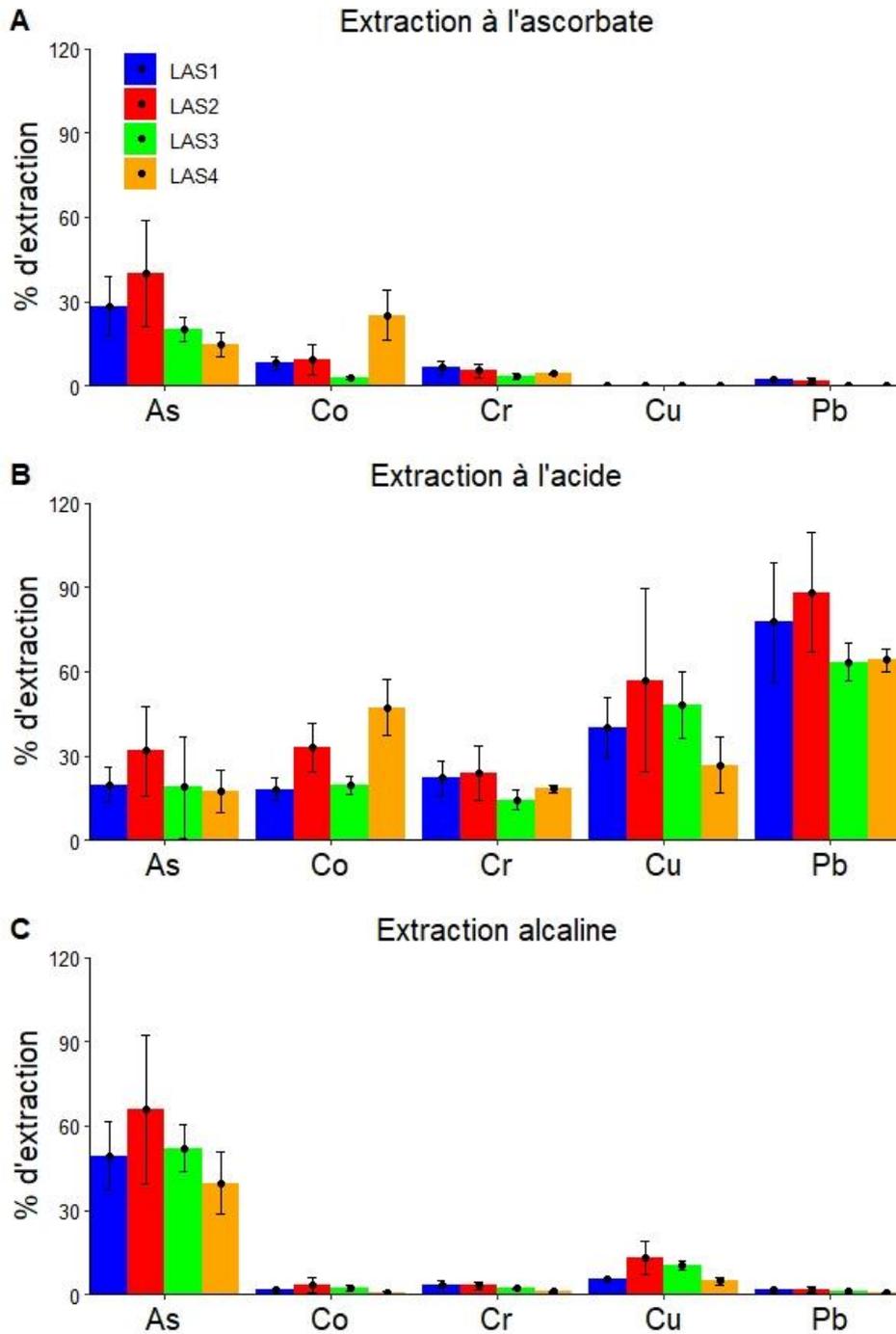


Figure IV-12: Valeurs moyennes de pourcentage d'extraction sélective des sédiments provenant des quatre carottes LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 dans la rade de Toulon.

L'ordre d'extraction des ETMM avec NaOH 0,1 M est $Pb \sim Co \sim Cr < Cu \ll As$ (Figure IV-12, A). L' As_{NaOH} et le Co_{NaOH} sont fortement extraits par la solution alcaline, avec la plus forte extraction au LAS2. Le Cu est légèrement extrait avec la solution alcaline NaOH. Les deux éléments As et Co sont extraits avec une solution ascorbate et alcaline dans l'ordre suivant : $LAS2 > LAS3 > LAS1 > LAS4$.

IV.2.1.3. Les traceurs diagénétiques dans les eaux

Préambule : Dans ce paragraphe, nous ne présenterons que les résultats des profils des eaux interstitielles aux stations LAS2, LAS3 et LAS4. La station LAS1 ne sera pas présentée car les eaux interstitielles n'ont pas pu être prélevées. Le potentiel redox et le pH ont été mesurés uniquement aux stations LAS2 et LAS3 en raison d'un problème technique lors du prélèvement.

La Figure IV-13 présente les valeurs de pH, Eh, COD et les traceurs diagénétiques dans les échantillons d'eau. Aux stations LAS2 et LAS3, les valeurs de pH dans la colonne d'eau sont autour de $8,07 \pm 0,04$ (Figure IV-13). Dans les eaux interstitielles, le comportement du pH est différent pour LAS2 et LAS3. Pour LAS2, le pH dans les EI diminue à 7,4 par rapport au pH des eaux de surface ($8,07 \pm 0,04$). Il remonte ensuite vers une valeur de 7,7 à - 20 cm pour ensuite redescendre, formant ainsi une courbe en cloche. Le pH diminue régulièrement de 7,9 à 7,3 pour LAS2. Pour LAS3, le pH dans la colonne d'eau est 8,07. Dans les eaux interstitielles, le pH au LAS3 décroît régulièrement jusqu'à 7,4. Cette variation du pH favorise, en fonction de leur acidité, les formes protonées des fonctions acides de la MO.

Les valeurs de potentiel redox dans la colonne d'eau (CE) et l'eau surnageante (ES) et dans les EI des 10 premiers centimètres de sédiments sont positives, autour de 203 mV/ENH et 500 mV/ENH aux stations LAS2 et LAS3 respectivement, indiquant des conditions oxydantes. Ensuite, au-delà des 10 premiers centimètres de sédiments, le potentiel redox diminue fortement dans les EI pour atteindre des valeurs négatives -150 mV/ENH, pour les deux sites (Figure IV-13). Pour ces deux stations, les sédiments sont considérés suboxiques/anoxiques ce qui est cohérent avec des observations faites par Dang et al. (2014) sur le même site.

Les valeurs de carbone organique dissous (COD) dans la colonne d'eau sont de $1,1 \pm 0,1 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure IV-13, graphe c). Ces concentrations sont comparables à celles obtenues par Dang et al. (2014b) et Tessier (2012) dans la rade de Toulon et à celles observées dans d'autres environnements méditerranéens (Doval et al., 1999; Santinelli et al., 2012; Vignudelli et al., 2004). Les profils de COD dans les EI aux stations LAS2, LAS3 et LAS4, montrent un pic sub-surface d'amplitude variable à environ - 8 cm de profondeur (LAS2 > LAS3 ~ LAS4). Le pic superficiel le plus élevé ($23,30 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$) est mesuré au LAS2 à - 7 cm de profondeur. Ensuite, après un retour à des valeurs d'environ $10 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux

interstitielles, les concentrations de COD ont tendance à augmenter avec la profondeur. Le pic à - 7 cm est probablement lié aux réactions diagénétiques (Figure I-2), et se superpose à la tendance d'augmentation régulière du COD_{EI} pour les trois stations.

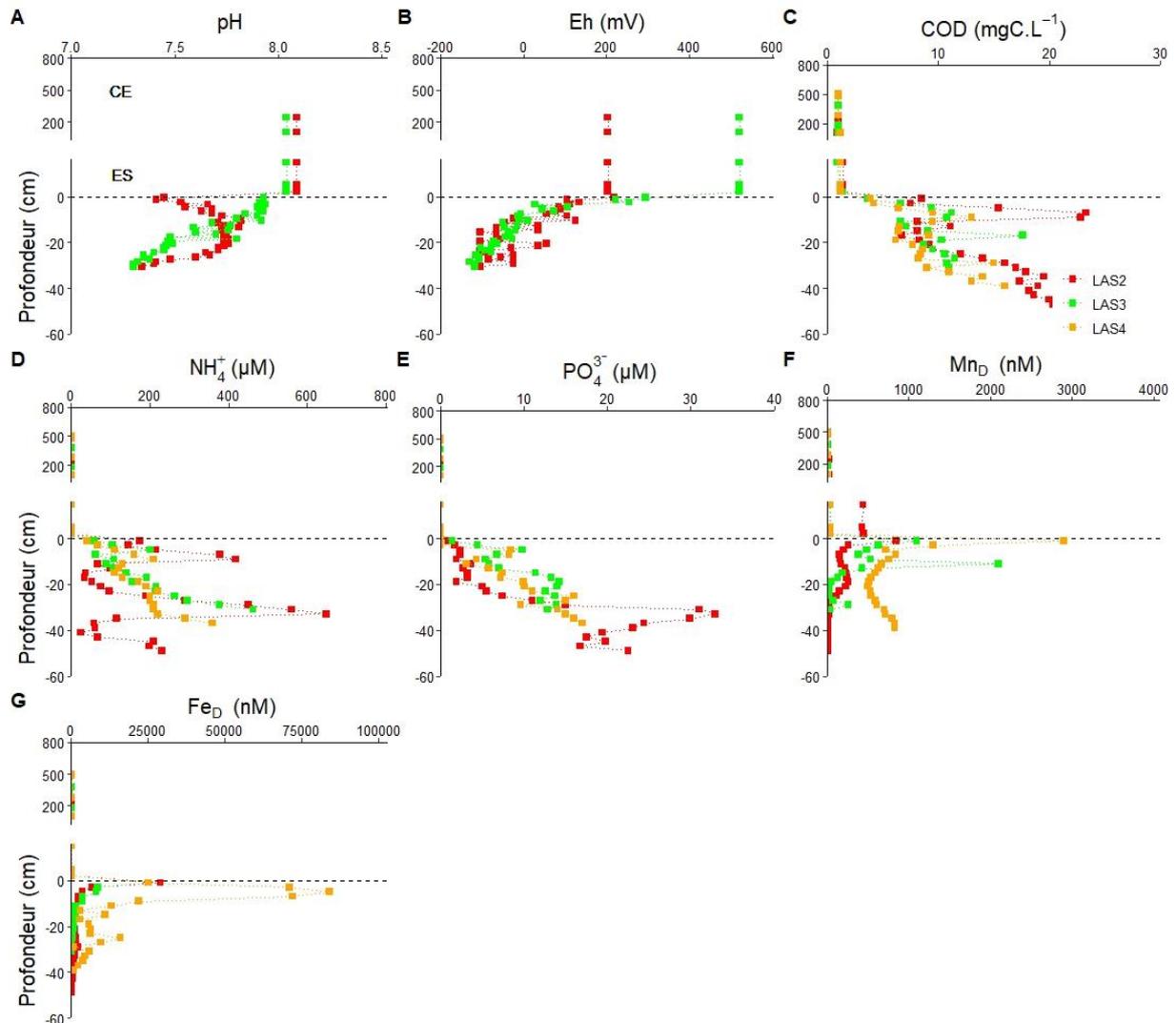


Figure IV-13: Profils de pH, Eh, COD, traceurs diagénétiques dans la colonne d'eau, l'eau surnageante et l'eau interstitielle dans les trois carottes LAS2, LAS3 et LAS4.

La séquence diagénétique peut être suivie par l'évolution de NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mn et Fe (Figure IV-13, D à G). Les valeurs de NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mn et Fe sont très faibles dans la colonne d'eau pour toutes les stations. Par contre, dans les eaux interstitielles, une séquence diagénétique commune est clairement remarquable au niveau de trois stations LAS2, LAS3 et LAS4 (Figure IV-13). Les valeurs de NH_4^+ de la colonne d'eau sont faibles et cohérentes avec une concentration en eau côtière (0,04 - 0,14 μM) (Pasqueron de Fommervault et al., 2015). Pour le LAS2, deux maximums sont observés pour le profil de NH_4^+ , un à - 9 cm (417 μM) et un second à - 33 cm (648 μM). Les profils de NH_4^+ au niveau des stations LAS3 et LAS4 montrent

deux maximums de sub-surface (200 μM à - 5 cm et 209 μM à - 9 cm), puis une augmentation jusqu'à - 30 cm de profondeur. Les concentrations observées de NH_4^+ dans les eaux interstitielles sont proches de celles observées pour la rade de Toulon (Dang et al., 2014a).

Le profil de PO_4^{3-} au LAS2 montre un pic profond (32,96 μM à - 33 cm) qui est également observé dans les profils de NH_4^+ au LAS2. Les profils de PO_4^{3-} aux stations LAS3 et LAS4 montrent deux pics sub-superficiels (9,7 μM à - 5 cm et 8,4 μM à - 5 cm) puis augmentent avec la profondeur (Figure IV-13), comme pour le NH_4^+ et COD de LAS3 et LAS4. Ce comportement des PO_4^{3-} aux stations étudiées est semblable à celui observé dans les eaux interstitielles de la rade de Toulon proche de la zone étudiée durant le mois de mai (Dang et al., 2014a). Ce comportement est aussi similaire à celui de NH_4^+ .

Dans les eaux interstitielles, les profils de Mn dissous (Mn_D) montrent des maximums de concentrations élevés à l'interface sédiment-eau de l'ordre de 854 nM au LAS2, 1 072 nM au LAS3 et 2 869 nM au LAS4 (Figure IV-13, G). Ces concentrations observées au LAS4 sont similaires à celles observées par Tessier (2012) au point 12HR situé dans la même rade, alors que celles au LAS2 et LAS3 sont inférieures. Les profils de Mn_D montrent un deuxième maximum à - 19 cm au LAS2 (262 nM) et à - 11 cm au LAS3 (2 051 nM). Les concentrations de Mn dissous diminuent lentement dans LAS4 pour atteindre un minimum à - 20 cm et réaugmenter jusqu'à - 40 cm.

Les profils de Fe dissous (Fe_D) de LAS2 et LAS3 montrent dès l'interface sédiment-eau, une concentration maximale dans les eaux interstitielles. Ces concentrations de Fe_D sont de l'ordre de $\sim 28\,000$ nM au LAS2 et $\sim 25\,000$ nM au LAS3 (Figure IV-13, H). Le profil de Fe_D au LAS4 (loin de l'embouchure de Las) présente, quant à lui, la concentration la plus élevée de Fe_D (83 942 nM) à - 5 cm (Figure IV-13, H) comparables à celles observées au point 12HR dans la rade de Toulon par Tessier (2012). Dans les eaux interstitielles aux stations LAS2 et LAS3, les concentrations de Fe_D diminuent pour atteindre des teneurs faibles (Figure IV-13, H). Dans le cas du LAS4, la diminution est également observée, tout comme un deuxième maximum de concentration à - 25 cm.

IV.2.1.4. Métaux traces dissous dans les profils

Les profils des ETMM dissous dans la colonne d'eau (CE), les eaux surnageantes (ES) et les eaux interstitielles (EI) sont présentés dans la Figure IV-14.

Pour le Co dissous (Co_D), les concentrations dans la colonne d'eau sont de $0,3 \pm 0,1$ nM au LAS2, $7,37 \pm 0,5$ nM au LAS3 et $8,6 \pm 1,3$ nM au LAS4. Au LAS2, les concentrations de Co_D dans les eaux surnageantes sont nettement plus élevées que dans la colonne d'eau et de l'ordre de $3,2 \pm 0,1$ nM respectivement pour les stations LAS3 et LAS4 (Figure IV-14, A). Dans les eaux interstitielles, les profils de Co_D au LAS2 et LAS3 fluctuent et ont tendance à augmenter avec la profondeur, atteignant respectivement une concentration de 2,3 nM et 4,6 nM (Figure IV-14, A). Pour LAS4, une concentration élevée de Co_D est détectée dès la surface des sédiments de l'ordre 3,1 nM.

Les concentrations en chrome dissous (Cr_D) pour LAS2, LAS3 et LAS4 dans la colonne d'eau et l'eau surnageante sont respectivement de $3,0 \pm 1,1$ nM, $7,6 \pm 0,5$ nM et $3,3 \pm 0,8$ nM (Figure IV-14, B). Dans les eaux interstitielles, au LAS2, le profil de Cr_D montre une augmentation de la concentration à - 29 cm avec un maximum à 28 nM (Figure IV-14, B). Les profils de Cr_D au LAS3 et LAS4 montrent des valeurs constantes avec des concentrations de $4,5 \pm 1,1$ nM et $6,3 \pm 0,8$ nM, respectivement et donc une concentration inférieure à 10 nM quelle que soit la profondeur.

Les concentrations en As dissous (As_D) dans la colonne d'eau et l'eau surnageante sont de l'ordre de 24 ± 3 nM dans les trois stations (Figure IV-14, C). Les concentrations en As_D dans les eaux interstitielles des stations LAS2 et LAS3 augmentent en profondeur et atteignent respectivement $\sim 2\,600$ nM et $\sim 2\,300$ nM (Figure IV-14, C). Dans le cas du LAS4, un maximum de concentrations d' As_D est mesuré immédiatement à l'interface eau-sédiment (entre - 5 et - 15 cm) avec une concentration de 545 nM.

Les concentrations en plomb dissous (Pb_D) dans la colonne d'eau sont de l'ordre de $1,8 \pm 0,2$ nM dans les trois carottes sédimentaires (Figure IV-14, D). Cette concentration est proche de celle trouvée dans la rade de Toulon par (Dang, et al. (2015)). Dans les eaux surnageantes, contrairement au Cr_D les concentrations en Pb_D sont différentes de celles de la colonne d'eau pour au moins LAS2 et LAS3 : LAS2 ($2,4 \pm 2,1$ nM), LAS3 ($4,9 \pm 0,7$ nM) et LAS4

($1,47 \pm 0,04$ nM). Dans les eaux interstitielles, le profil du Pb_D montre un pic à - 29 cm pour LAS2 (47,7 nM) et à - 19 cm pour LAS3 (11,6 nM). Au LAS4, le profil de Pb_D est constant.

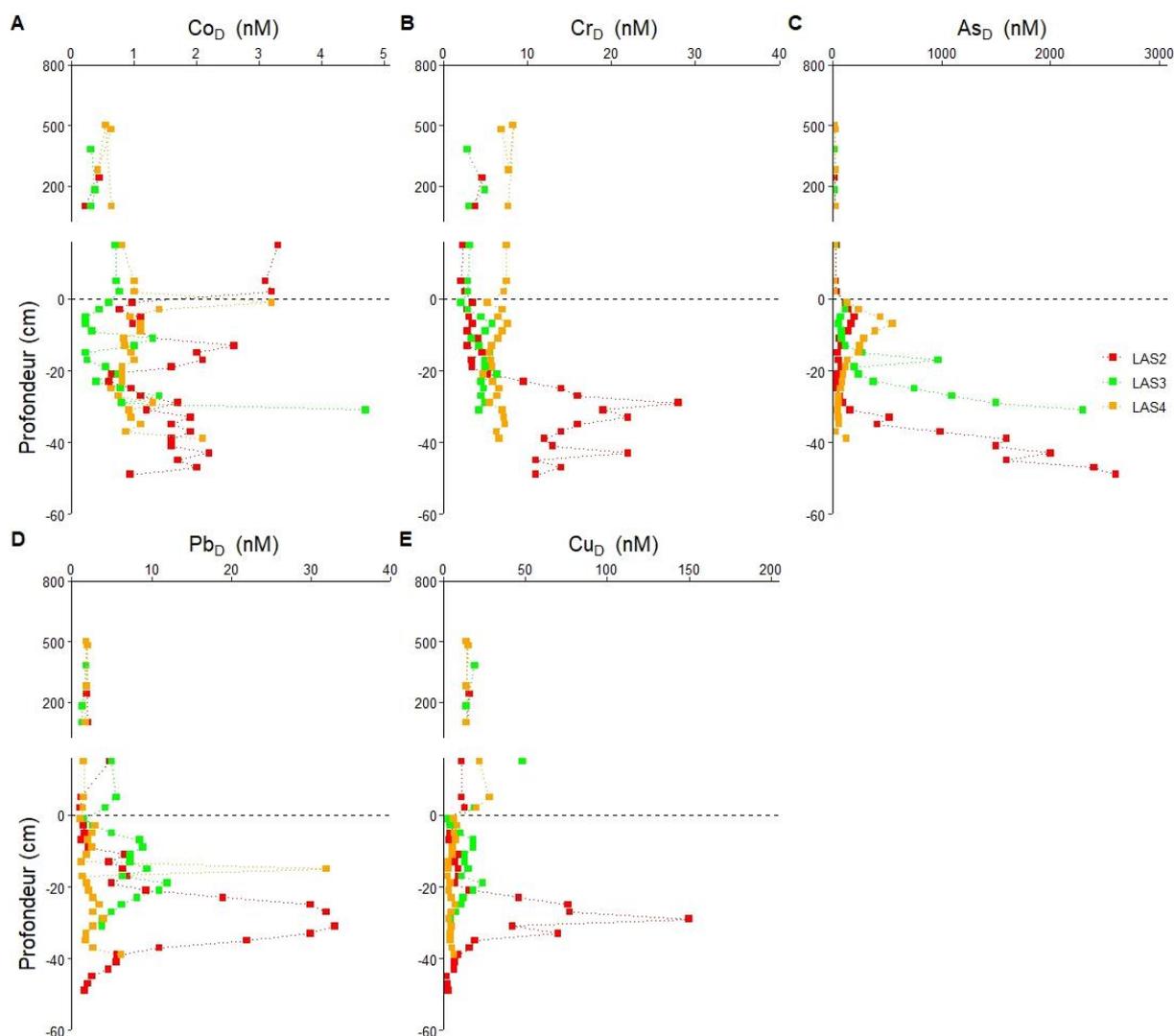


Figure IV-14: Profils de ETMM dissous dans la colonne d'eau, l'eau surnageante et l'eau interstitielle.

Les concentrations en cuivre dissous (Cu_D) dans la colonne d'eau sont de l'ordre de $14,9 \pm 0,7$ nM dans les trois stations (Figure IV-14, E) et sont proches de celles observées par Dang et al. (2015a) dans la même région (entre 15 et 20 nM). Dans les eaux surnageantes, les concentrations en Cu_D sont différentes pour les trois sites : à LAS2 ($11,7 \pm 1,4$ nM) la concentration est proche de celle de la colonne d'eau, tandis que pour LAS3 (33 ± 21 nM) et LAS4 ($23,2 \pm 4,7$ nM), la concentration est supérieure. Tout comme pour le Pb_D , un pic de concentration en Cu_D dans les eaux interstitielles est observé à - 29 cm au LAS2 (150 nM) et à - 19 cm au LAS3 (24 nM). Au LAS4, le profil de Cu_D reste constant et nettement plus faible ($4,2 \pm 1,6$ nM) le long du profil.

IV.2.2. Diagenèse dans la rade de Toulon : discussion

IV.2.2.1. Composition des sédiments

La fraction 200 - 2000 μm est significativement présente aux stations situées en face de la sortie du Las (LAS1 et LAS2, Figure IV-8), ce qui suggère que le Las transporte une fraction grossière que l'on retrouve dans les sédiments proches de la côte (au LAS1 avec la profondeur). La prédominance des fractions fines (< 200 μm) dans les sédiments superficiels aux stations LAS3 et LAS4 corrobore les résultats observés par (Tessier et al., 2011) dans cette région. La dominance de la fraction fine quelle que soit la profondeur dans les carottes sédimentaires LAS2, LAS3 et LAS4 montre une homogénéité et une faible variabilité. Ces particules fines peuvent favoriser l'accumulation de contaminants (Ujević et al., 2000).

Les éléments Al et Ti sont considérés par certains auteurs comme des éléments conservatifs et abondants dans la croûte terrestre (Skrabal and Terry, 2002; Sohrin and Bruland, 2011). La forte corrélation observée entre Al et Ti indique que les sédiments étudiés pourraient avoir la même origine (source lithogène) (Pattan et al., 2012). La corrélation significative trouvée entre Al et Fe, liée au aluminosilicates et des hydroxydes (Dang et al., 2014b; Lopez et al., 2006; Tessier et al., 2011), indique une signature terrigène des particules. Ces résultats confirment ceux observés par Tessier (2012) sur les sédiments superficiels dans la même région de la rade. Cependant, le LAS4 présente des pentes Fe(Al) et Ti(Al) différentes qui peuvent être liées à des sources de particules différentes impactant que LAS4. Ce type de différence a déjà été observé par Tessier (2012) aux points MIS et 12 dans la rade de Toulon. Le décalage de Ti/Al et Fe/Al est relativement plus élevé à la station LAS4 qu'aux autres stations (Figure IV-9, a et b), cela suggère une source lithogénique différente à cette station. Ceci pourrait avoir un rapport avec les aménagements, les démantèlements d'épaves et les constructions faites dans la zone de Brégaillon entre 2015 et 2020 mais cette hypothèse reste à être vérifiée (<https://www.portsradetoulon.com/fr/mutation-de-la-zone-de-la-seyne-bregaillon>, consulté le 9 mai 2020).

L'augmentation de la concentration de COP, de l'Al, du Fe et du ST (Figure IV-10) dans les couches profondes, en particulier dans LAS1 et LAS2 (qui sont proches de l'embouchure du Las) à partir de - 30 cm, pourrait correspondre à un changement de régime hydrologique à

partir des années 1912 suite à la construction du barrage de Dardenne régulant et diminuant les apports du Las. Dans ces couches profondes, la forte teneur en soufre total dans les sédiments en milieu anoxique, entraîne la formation des sulfures notamment la pyrite (Jorgensen and Kasten, 2006), comme le montre les résultats de DRX.

IV.2.2.2. La contamination dans les profils verticaux

Les profils de tous les éléments étudiés ont été présentés dans la Figure IV-10. Les éléments suivants Mn, Fe, As, Co et Cr ont tendance à augmenter en profondeur aux stations LAS2, LAS3 et LAS4, tout comme l'Al et le COP (Figure IV-10, A et C). Au LAS4, les éléments Ag, Cd, Cu, Hg et Pb augmentent en profondeur avec également l'augmentation de l'Al. Cette augmentation pourrait être liée à l'augmentation de la fraction fine en profondeur mais aussi au changement de régime hydrique suite à la construction du barrage en 1912. En tenant compte de la vitesse de sédimentation dans la région déterminée par Tessier et al. (2011), ces fortes concentrations correspondent en effet à une période antérieure à la révolution industrielle.

En comparant les teneurs des ETMM obtenues dans cette étude au fond géochimique naturel de la rade de Toulon déterminé par Tessier (2012), les teneurs en ETMM des sédiments sont supérieures à l'exception de l'As en LAS1 (Tableau I-6 et Annexe B). La comparaison des teneurs en ETMM étudiés avec d'autres sites méditerranéens (Álvarez-Iglesias et al., 2006; Briant et al., 2013; Cossa et al., 2014; Heimbürger et al., 2012; Kljaković-Gašpić et al., 2009) montre que les sédiments étudiés sont principalement contaminé en Ag, Cu, Pb et Hg. Cependant, seul le LAS4 présente une teneur plus élevée en Cr et Co comparée à ces sites méditerranéens (Tableau I-6 et Annexe B). De nombreuses études ont été menées dans la rade de Toulon sur des stations situées plus à l'intérieur de la rade (Dang et al., 2015a, 2014a; Tessier et al., 2011) montrant que les sédiments sont multi-contaminés. En comparant les teneurs moyennes en ETMM obtenues dans nos sédiments à celles obtenues dans les études précédentes (Tableau I-6 et Annexe B), nous remarquons que LAS1 et LAS2 (les 20 premiers centimètres) présentent des teneurs inférieures pour l'ensemble des ETMM étudiés à l'exception de Cd et d'Ag. Cet apport en Cd et en Ag peut être lié à des activités industrielles de type Seveso (carrière à ciel ouvert, cimenterie,...), à l'incinération des déchets ou

l'utilisation d'engrais qui peuvent avoir lieu dans les zones rurales ou aux alentours des sources du Las (Courbon and Lamarque, 2008).

Les teneurs moyennes d'As dans les sédiments de LAS1 ($5.3 \pm 1.4 \mu\text{g.g}^{-1}$) et de LAS2 ($16.0 \pm 11.4 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Annexe B) sont inférieures à celles obtenues par Dang et al. (2014) pour qui la teneur en As était de $27,4 \pm 4,8 \mu\text{g.g}^{-1}$. D'un autre côté, les teneurs d'As au LAS3 ($31.6 \pm 6.4 \mu\text{g.g}^{-1}$) et LAS4 ($32.8 \pm 5.4 \mu\text{g.g}^{-1}$) sont égales à supérieures à celles obtenues dans la rade avec Dang et al. (2014).

Les valeurs de FE sont supérieures à 40 pour le Hg dans toutes les stations et pour le cadmium aux stations LAS1 et LAS2 tout au long de la profondeur (Annexe IV.2-3). Ceci est en accord avec la contamination au Hg de la rade de Toulon déjà signalée dans les études précédentes (Dang et al., 2015a; Tessier, 2012). Les valeurs de FE au LAS3 et LAS4 sont également supérieures à 5 pour le Cd, pour le Cu et pour le Pb sur toute les profondeurs (Annexe IV.2-3). Ces valeurs de FE montrent que les sédiments étudiés sont fortement à extrêmement enrichis par ces ETMM sur toute la colonne sédimentaire. Cet enrichissement peut être lié à la contamination historique déjà démontrée par des études antérieures (sabordage et bombardement). D'autre part, les sédiments modérément enrichis en Cr et As (Figure IV-11) sont similaires à ceux obtenus dans la rade de Toulon avec Tessier (2012). La source de pollution peut être liée aux activités maritimes du port de Toulon et à l'utilisation de peintures antialissures. L'enrichissement extrême par le mercure sur toute la profondeur des quatre carottes sédimentaires peut être liée à l'utilisation du fulminate de mercure comme détonateur dans les explosifs par l'activité pyrotechnique (Arbestain et al., 2009). Mais cette hypothèse n'a pas été encore confirmée pour la rade de Toulon. La multi-contamination est confirmée pour les sédiments analysés, avec toutefois un enrichissement extrême en Ag et Cd au niveau de LAS1 et LAS2 provenant sans doute d'une source située sur le bassin versant.

Rassemblant toutes les données, le COP, NT, ST et les ETMM étudiés dans cette étude, une ACP 3D (Figure IV-15, a et b) est établie à l'aide du programme R. Le but est de mettre en évidence les différences de comportement des quatre carottes LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4. Trois composantes principales (PC1, PC2 et PC3) expliquent respectivement 60 %, 20,2 % et 7,9 % de la variance du jeu de données.

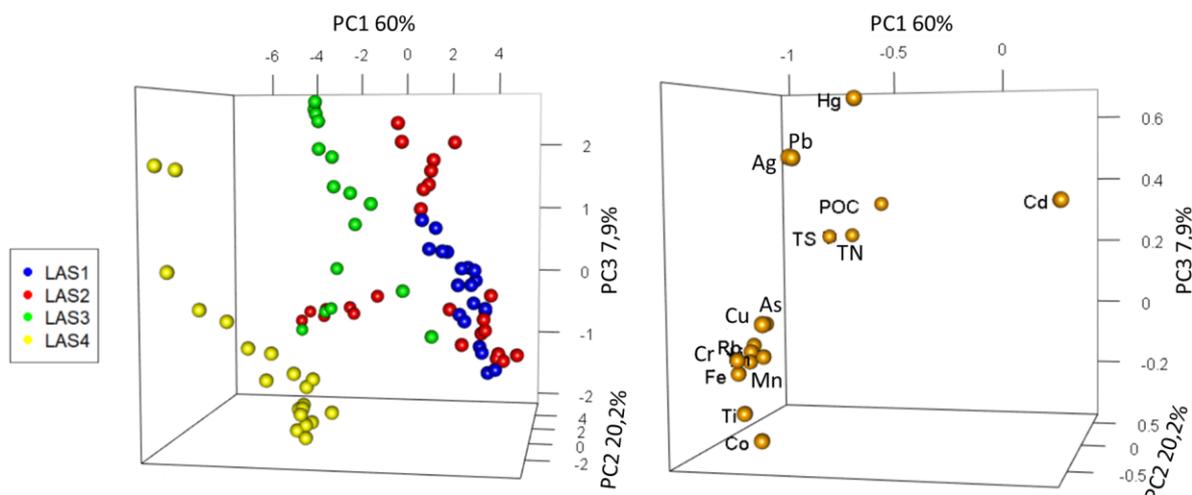


Figure IV-15: Représentation 3D des trois composantes principales obtenues par traitement ACP de l'ensemble de données pour (a) les échantillons de sédiments et (b) les éléments.

Sur la Figure IV-15, b, trois groupes d'éléments sont identifiés. Le premier groupe est constitué d'éléments « terrigènes » représentant les éléments argileux (Al, Fe, Rb...). Des éléments tels que l'As, Cr, Co et Ti sont proches de ce groupe, indiquant que leur origine est probablement terrigène. Le second groupe est constitué des éléments anthropiques Pb, Ag et Hg alors que le troisième groupe est constitué du Cd. A noter que le Cd ne fait pas partie de ces groupes anthropiques ou terrigènes. La projection des échantillons (Figure IV-15, a) montre que les sédiments de LAS1 et LAS2 (les 20 premiers cm) sont principalement avec le Cd. Les sédiments de LAS2 (couches profondes) et de LAS3 sont répartis avec le groupe anthropique (Hg, Pb et Ag). Les sédiments du LAS4 sont répartis avec le groupe terrigènes.

IV.2.2.3. Diagenèse précoce

Dans la Figure IV-13 présentée précédemment, le pic sub-superficiel dans les profils de COD dans les EI aux stations LAS2, LAS3 et LAS4 indique une production de matière organique dissoute. L'augmentation des concentrations de COD dans l'EI avec la profondeur suggère une transformation ou consommation de COP par les microorganismes, produisant du COD. La présence de fortes concentrations en COD dans l'EI en profondeur peut être attribuée à la reminéralisation bactérienne de la MO particulaire non encore dégradée dans ces couches profondes (Burdige, 2002). Cette hypothèse pourra être vérifiée en étudiant la réponse spectroscopique de la MO.

La séquence diagénétique commune est clairement observable dans les trois carottes sédimentaires LAS2, LAS3 et LAS4 (Figure IV-13). La présence de PO_4^{3-} , de NH_4^+ et de COD (Figure IV-13) dans les eaux interstitielles reflète la dégradation aérobie et anaérobie de la MO (dissoute et/ou particulaire) résultante des réactions d'oxydoréduction primaires et secondaires au cours de la diagenèse précoce (Anschutz et al., 2007; Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2011; Rullkötter, 2006). Au LAS2, les pics profonds de NH_4^+ et de PO_4^{3-} pourraient être le signal d'une dégradation de la MOP entraînant la mise en solution de certains ETMM comme Cr, Co, Pb, Cu et potentiellement As qui pour certains sont liés au COP (Co, Cr). Toutefois il reste à comprendre dans ce cas pourquoi en LAS2 à - 20 cm il y a un regain de l'activité diagénétique alors qu'aucun autre paramètre n'indique une activité particulière (pH, Eh, DOC). En effet, le pH pourrait être un indicateur au niveau de LAS2 mais il augmente au lieu de diminuer (forme en cloche avec un maximum à - 20 cm), tandis que pour LAS3, le décroît régulièrement. Le fait que les valeurs de pH se rejoignent pour LAS2 et LAS3 à - 20 cm n'est donc pas un indice d'activité diagénétique suffisant.

L'observation des pics de Mn_D à l'interface sédiment-eau indique que les zones de réduction de (oxy)hydroxydes de Mn, et donc la dissolution de Mn^{2+} dans les eaux interstitielles se situent immédiatement à l'interface eau-sédiment pour les trois stations LAS2, LAS3 et LAS4 (Figure IV-13). De même, l'observation en sub-surface des maximums de Fe_D dans les trois carottes sédimentaires montre que les zones de réduction de (oxy)hydroxyde de Fe et la dissolution de Fe^{2+} ont lieu à l'interface sédiment-eau. Les résultats d'extraction de Fe par l'ascorbate (Annexe IV.2-4) diminuent avec la profondeur des sédiments, en particulier aux stations LAS2 et LAS3, ce qui confirme que les sédiments de surface sont enrichis en oxydes de Fe facilement réductibles ((oxy)hydroxyde de Fe amorphe), comme dans Hyacinthe et al. (2001).

IV.2.2.4. Diagenèse précoce et distribution de ETMM

Les concentrations de Co_D dans la colonne d'eau au LAS2 ($0,33 \pm 0,15$ nM), LAS3 ($0,33 \pm 0,4$ nM) et LAS4 ($0,56 \pm 0,10$ nM) (Figure IV-14) sont similaires à celles observées dans les zones côtières exposées à des activités anthropiques (Sanudo-Wilhelmy and Flegal, 1996; Tovar-Sánchez et al., 2004). Dans les eaux interstitielles, les concentrations de Co_D mesurées

dans la rade sont très faibles (5 nM) par rapport à celles observées avec Canavan et al. (2007) dans l'estuaire Haringvliet au Pays-Bas, où les concentrations de Co_D atteignent 80 nM. Le maximum détecté dans la couche superficielle au LAS4 (à - 1 cm) montre que le Co_D est libéré dans les eaux interstitielles lors de la réduction de (oxy)hydroxyde de Mn. Le Co_D peut être en effet adsorbé sur les phases de (oxy)hydroxyde de Mn dans les sédiments oxydés, comme montré précédemment (Achterberg et al., 1997; Heggie and Lewis, 1984; Tankere-Muller et al., 2007). Les profils de Co_D au LAS2 et LAS3 tendent à augmenter en profondeur au-delà de 20 cm et sont légèrement associés à la réduction des (oxy)hydroxyde de manganèse.

Les concentrations d' As_D dans la colonne d'eau varient entre 18 nM et 35 nM, comme celles observées avec Tessier (2012) et Dang et al. (2014b) dans la rade de Toulon et également aux niveaux détectés dans d'autres environnements marins comme dans le golfe de Gascogne en Espagne (Tueros et al., 2008) ou l'estuaire de la Penzé en France (Vandenhecke et al., 2010). Dans les eaux interstitielles, la libération d' As_D au niveau LAS4 est observée lors de la réduction des oxydes de Fe. Ce comportement est similaire à celui observé lors d'études précédentes dans la région (Dang et al., 2014b) et dans d'autres régions (Chaillou et al., 2003; Couture et al., 2010). Toujours pour LAS4, une forte diminution de As_D est observable, jusqu'à des niveaux très faibles, dans les sédiments profonds concomitante à une augmentation des concentrations d'arsenic dans la fraction solide (Figure IV-10). L'augmentation de la concentration en As_D est observée dans les eaux interstitielles des profils LAS2 et LAS3 (Figure IV-14, G). En effet, l'arsenic est l'élément le plus extrait avec une solution alcaline indiquant qu'une partie d'As pourrait être complexée à la MO. L'augmentation en profondeur dans LAS2 et LAS3 ne trouve pas d'explication dans l'extraction sélective.

Les concentrations de Cr_D ont également tendance à augmenter en profondeur tout comme les concentrations de COD au LAS2 dans les eaux interstitielles (Figure IV-13, C). Le chrome peut se complexer aux acides humiques (Shaw et al., 1990), et cette forte affinité de Cr avec la MO pourrait expliquer l'augmentation conjointe avec le COP, mais cette hypothèse ne peut pas être confirmée ici car les pourcentages de Cr_{NaOH} sont négligeables. Les maximums observés aux premières couches de LAS3 et LAS4 et les pourcentages faibles de Cr_{Asc} et de Cr_{HCl} indiquent que la libération de Cr est faiblement associée à la réduction des oxydes de Mn/Fe. À noter, le chrome n'a aucune affinité pour le soufre selon l'étude de Morse et Luther (1999).

Dans les eaux surnageantes, les concentrations en Pb_D sont différentes de celles de la colonne d'eau pour LAS2 et LAS3. Cette évolution est la même que dans les sédiments décrits dans les paragraphes précédents ($Pb_{LAS3} > Pb_{LAS2} \sim Pb_{LAS4}$). Pourtant dans les eaux interstitielles, la libération de Pb_D ne semble pas se produire dans la zone de réduction de Mn et de Fe (Figure IV-13, E) mais en profondeur en même temps que l'augmentation de DOC et la libération de NH_4^+ et du PO_4^{3-} (Figure IV-13). Une hypothèse serait que le plomb en profondeur pourrait être associé aux sulfures (PbS) dans les sédiments d'autant que les valeurs de Pb_{Asc} et Pb_{NaOH} sont négligeables.

Les valeurs négligeables de Cu_{Asc} dans les quatre carottes de sédiment indiquent que le cuivre n'est pas associé à la fraction réductible (oxydes de fer amorphe). De plus, le Cu n'est pas fortement associé avec la MO (Brooks et al., 2007; Dang et al., 2020), car le pourcentage d'extraction de Cu_{NaOH} n'est pas élevé comparé à celui de Cu_{HCl} . Une hypothèse pourrait être établie en s'appuyant sur les résultats d'extraction acide et alcaline, selon laquelle le cuivre pourrait être associé aux sulfures dans les couches profondes (Luther and Rickard, 2005; Morse and Luther, 1999). Le maximum de Cu_D à - 35 cm dans le profil LAS2 se produit en même temps que celui de Pb_D , As_D , Cr_D , Co_D . Ces pics sont associables dans LAS2 à une augmentation de NH_4^+ et PO_4^{3-} , mais également au COD.

IV.2.3. Conclusion sur la diagenèse précoce dans la rade de Toulon

Dans les sédiments étudiés, un gradient de teneur en ETMM (Mn, Fe, Cr, Cu, Co, Ag et As) est observé en s'éloignant de la sortie de Las vers l'extérieur de la rade. La plupart des résultats des concentrations, à quelques exceptions près, sont en accord avec les études précédentes menées dans la rade de Toulon, montrant que les sédiments étudiés sont hautement contaminés tout au long de la profondeur, en particulier avec Hg ($EF > 200$), Cu et Pb. De manière plus inattendue, la rivière Las semble contribuer à la contamination des points LAS1 et LAS2 par le Cd et l'Ag.

La séquence de diagenèse précoce est clairement observée dans les carottes étudiées, très proches de l'interface sédiment-eau mais elle présente parfois des perturbations voire des décalages en profondeur suivant la station, sans doute lié à la différence d'apport en MOP ou à une remobilisation des sédiments. Cependant, la séquence et la libération des ETMM varient

subtilement en s'approchant de l'exutoire. La station LAS4 possède une signature géochimique différente avec des distributions en ETMM qui ne peut s'expliquer que par un apport extérieur, géochimiquement différent. Une hypothèse possible est que le LAS4 soit impacté par les activités de la zone portuaire de Brégaillon, modifiant ainsi la signature géochimique des particules sédimentaires.

IV.3. La matière organique dans les sédiments de la rade de Toulon

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la matière organique dissoute fluorescente (MODF) à l'aide des résultats CP/PARAFAC, des indices de fluorescence (FI, BIX et HIX), du $SUVA_{254}$, du carbone organique et de l'azote décrits dans les chapitres précédents afin 1) d'identifier les sources de la MODF et 2) de décrire les processus d'échanges de la MODF entre les sédiments et les eaux interstitielles.

IV.3.1. Présentation des résultats de la MO dissoute et particulaire

IV.3.1.1. La matière organique dans les eaux interstitielles et les sédiments

La Figure IV-13 présente les résultats de pH, Eh, COD, NH_4^+ et PO_4^{3-} obtenus pour les colonnes d'eau (CE) et les eaux interstitielles (EI) des trois stations marines LAS2 (rouge), LAS3 (vert) et LAS4 (orange). Dans cette partie, nous rappelons uniquement les résultats de carbone organique dissous (COD), les autres résultats étant décrits dans la section IV.2.1.3. Il a été vu que la concentration en COD dans les colonnes d'eau, quelle que soit la station, est constante : $1,1 \pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figure IV-13, C). Dans les eaux interstitielles des trois carottes sédimentaires (LAS2, LAS3 et LAS4), le profil de COD présente un pic à environ - 8 cm de profondeur avec des valeurs maximums différentes ($LAS2 (23 \text{ mg}_C.L^{-1}) > LAS3 (11 \text{ mg}_C.L^{-1}) \sim LAS4 (13 \text{ mg}_C.L^{-1})$) (Figure IV-13, C). Ensuite, le COD augmente rapidement avec la profondeur à partir de - 20 cm pour atteindre de fortes concentrations pour LAS2 ($20 \text{ mg}_C.L^{-1}$) et LAS4 ($18 \text{ mg}_C.L^{-1}$). Le LAS3 n'ayant pas été échantillonné à ces profondeurs présente cependant la même dynamique de départ.

Les variations de profil de COP, CT, TN, COP/NT, TS, azote extrait (NOE) et carbone organique extrait (COE) sont présentées dans la Figure IV-16, de A à H. Les profils COP de LAS1, LAS2 et LAS4 présentent la même tendance (Figure IV-16, A). Une baisse de la teneur en COP par rapport à la surface, autour de - 10 cm, puis un retour progressif à une valeur autour de 2 %. Dans le cas de LAS2, dont les mesures vont plus en profondeur, les teneurs en COP tendent à augmenter avec la profondeur à partir de - 35 cm. Par contre, le profil de COP au LAS3 ne suit pas le même comportement. Au lieu d'une baisse du COP, il y a une augmentation du COP à

4 % jusqu'à - 10 cm, puis une légère décroissance avec des valeurs hétérogènes autour de 2 - 3 %, voire une augmentation à partir de - 23 cm. Ces valeurs sont toutefois proches de celles mesurées pour des sédiments proches du site d'étude en 2012 (Dang et al., 2014b). Les profils de carbone total (Figure IV-16, B) sont constants le long des carottes sédimentaires, avec des valeurs comprises entre 6 % et 10 % en masse. Les profils d'azote total (Figure IV-16, C) montrent un comportement similaire à celui du COP.

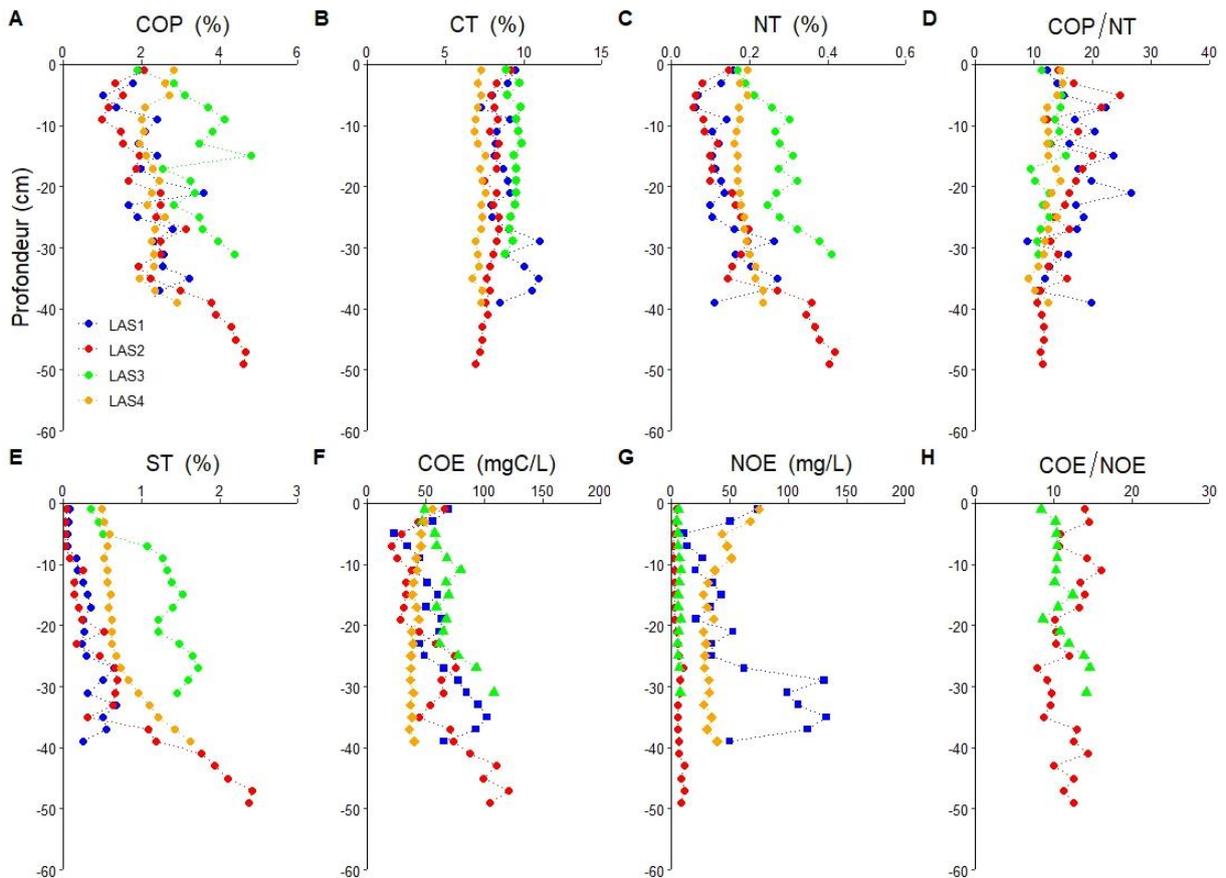


Figure IV-16: Carbone organique (COP), Carbone total (CT), azote total (NT), ratio COP/NT, soufre total (ST), carbone organique extrait (COE), azote extrait (NOE) et ratios COE/NOE dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4.

Plusieurs études distinguent la nature marine ou terrestre de la matière organique sédimentaire en déterminant COP/NT (Hedges and Oades, 1997; Meyers, 1994; Tremblay and Gagné, 2007). Les profils COP/NT aux stations LAS1 et LAS2 (Figure IV-16, D) présentent une grande variabilité (entre 15 et 25) puis diminuent finalement avec la profondeur de 25 à 11 et de 26 à 11 (Figure IV-16, D). Par contre, les profils COP/NT aux stations LAS3 et LAS4 sont relativement constants, respectivement $12,5 \pm 1,9$ et $12,5 \pm 1,5$, le long des carottes de

sédiments. Ces valeurs observées sont similaires à celles observées pour des sédiments proches de ces stations (Dang et al., 2014a).

Les profils de COE (Figure IV-16, F) montrent les mêmes tendances que celles observées dans le profil de COP. Les stations LAS1 et LAS2 présentent une diminution de 70 à 20 $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ de 0 à - 15 cm suivi d'une augmentation des concentrations de COE en profondeur. Le profil de LAS1 présente toutefois un maximum autour de 100 $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ à - 35 cm, alors qu'au LAS2, le COE tend à augmenter vers une concentration de 100 $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ à partir de - 40 cm. Le profil de COE au LAS3 a le même comportement que celui de COP, avec moins de variabilité et conserve les maximums à - 15 cm et - 30 cm. Quant au profil de COE au LAS4, on a une valeur constante autour de $41,3 \pm 5,0 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$.

Les profils et les valeurs de NOE (Figure IV-16, G) sont nettement plus variables en fonction des sites de prélèvement. Au LAS1, le profil NOE diminue dès les premiers cm de 75 à 10 $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$, puis augmente légèrement jusqu'à - 35 cm pour ensuite atteindre un maximum de $\sim 130 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ en fin de carotte. Le dernier point à - 40 cm montre une valeur de 50 $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$, proche des valeurs de MOE entre - 15 et - 35 cm. Pour LAS2 et LAS3, les profils NOE sont constants et présentent des valeurs faibles sans tendance particulière, $5,3 \pm 2,8 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ et $6,2 \pm 1,0 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$, respectivement. Le profil NOE de LAS4 présente quant à lui une légère décroissance dans les premiers centimètre (75 à 43 $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$) puis une valeur moyenne de $33,8 \pm 7,0 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ supérieure à celle de LAS2 et LAS3.

Les rapports COE/NOE sont présentés Figure IV-16, graphe H à l'exception de LAS1 et LAS4 dont les valeurs atypiques ($< 1,5$) ne sont pas exploitables. La moyenne des rapports COE/NOE est de $11,8 \pm 2,1$ au LAS2 et de $11,2 \pm 1,9$ au LAS3. Au LAS3, le rapport COE/NOE augmente à partir de - 20 cm et le profil de LAS2 est nettement plus variable. Les valeurs que l'on trouve dans la littérature concernant les rapport COE/NOE de matière organique extraite de sédiment sont de l'ordre de 36 ± 9 dans la même région (Dang et al., 2014a). Les valeurs COE/NOE obtenues pour la MOE étudiée sont proches de celles obtenues pour la phase solide (COP/NT).

IV.3.1.2. La matière organique colorée et fluorescente dans les eaux interstitielles et des sédiments

IV.3.1.2.1. Identification des composants

Comme expliqué précédemment, seules les contributions issues d'une même décomposition CP/PARAFAC sont comparables, mais le traitement global d'échantillons d'environnements différents lissent les détails et les spécificité (Zhao, 2011). Aussi, plusieurs ensembles de données ont été traités par CP/PARAFAC afin d'extraire les différents composants de fluorescence et de permettre un suivi des MODC et MODF dans les différents milieux. Une décomposition CP/PARAFAC a été effectuée pour chacun des jeux de données suivants :

- Le 1^{er} ensemble (1) regroupe le transect fluvial et marin (eau de surface + MOE à partir de sédiments de surface (0 - 5 cm). Les données correspondant à ce groupe auront l'indice TRAN (Figure IV-17). Le nombre de matrices décomposées dans cet ensemble est 16.
- Le 2^{ème} ensemble (2) regroupe les échantillons de la MOE au LAS1 et aura pour indice LAS1 (Figure IV-17). Le nombre de matrices décomposées dans cet ensemble est 20.
- Le 3^{ème} ensemble (3) est subdivisé respectivement en trois sous-groupes 3a, 3b et 3c pour LAS2, LAS3 et LAS4. Ce 3^{ème} jeu de donnée regroupe les données de la MOE + EI + colonne d'eau, et aura respectivement l'indice LAS2, LAS3 et LAS4. Le nombre de matrices décomposées pour le sous-groupe 3a est 55, le sous-groupe 3b est 36 et celui du sous-groupe 3c est 47.

L'ensemble des données 1 (indice TRAN) donne une idée sur la variation de la MODF entre les zones intérieures et marines, pour les eaux et sédiments de surface. L'ensemble des données 2 (indice LAS1) et 3 (indices LAS2, LAS3, LAS4) représentent la MODF le long des profils sédimentaires (Figure IV-17).

TRAN (16)		LAS1(20)	LAS2 (55)	LAS3 (36)	LAS4 (47)
Rivière (7)	Mer (9)				
Eau de Surface (4)	Eau de Surface (3)	Eau de Surface	Eau de Surface (5)	Eau de Surface (6)	Eau de Surface (7)
Sédiment MOE (3)	Sédiment MOE (6)	Sédiment MOE (20)	Sédiment MOE (25)	Sédiment MOE (15)	Sédiment MOE (20)
Sédiment EI	Sédiment EI	Sédiment EI	Sédiment EI (25)	Sédiment EI (15)	Sédiment EI (20)

Figure IV-17: Schéma visualisant les ensembles de données TRAN, LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 par CP/PARAFAC. Le nombre des MEEF incluses et décomposés dans l'ensemble de données est indiqué entre parenthèses.

Les contributions des composants de fluorescence ont été extraits avec le modèle CP/PARAFAC pour ensemble des données (Figure IV-18, Figure IV-19, Figure IV-20) pour un CORCONDIA (> 60 %) dans le but de suivre la composition de MOEI et MOE. Le Tableau IV-5 montre les couples de longueurs d'onde d'excitation et d'émission obtenues pour chaque composant isolé de l'ensemble de données. Chaque composant est décrit par la position de son maximum pour le pic principal et de son épaulement, entre parenthèses s'il y a lieu. Les résultats des décompositions CP/PARAFAC sont les suivants :

- 1) L'ensemble des données du transect (TRAN) présente deux composants pour un CORCONDIA de 97 % (Figure IV-18) $C1_{TRAN}$ et $C2_{TRAN}$. Le composant $C1_{TRAN}$ possède un maximum à Ex/Em = (255)315/395 nm et le composant $C2_{TRAN}$ un maximum à Ex/Em = 265(365)/475 nm (Tableau IV-5, ligne 1).
- 2) L'ensemble des données LAS1 est décomposé pour un CORCONDIA de 61 % avec cinq composants (Figure IV-19). Le composant $C1_{LAS1}$ possède un maximum à Ex/Em = (265)340/465 nm et le composant $C2_{LAS1}$ un maximum à Ex/Em = 315/395 nm. Le composant $C3_{LAS1}$ possède un maximum à Ex/Em = 410/525 nm, le composant $C4_{LAS1}$ un maximum à Ex/Em = 235/715 nm et le composant $C5_{LAS1}$ un maximum à Ex/Em = 255/(405)765 nm (Tableau IV-5, ligne 2).
- 3) Le troisième ensemble de données qui est subdivisé en trois sous-groupes, donne :
 - a) Le 1^{er} sous-groupe LAS2 est décomposé avec quatre composants (Figure IV-20) pour un CORCONDIA de 74 %. Le composant $C1_{LAS2}$ possède un maximum à Ex/Em = (275)355/465 nm et le composant $C2_{LAS2}$ un maximum à Ex/Em = 320/395 nm.

Le composant $C3_{LAS2}$ possède un maximum à $Ex/Em = 245/400(745)$ nm et le composant $C4_{LAS2}$ un maximum à $Ex/Em = (285)420/525$ nm (Tableau IV-5, ligne 3).

b) Le 2^{ème} sous-groupe LAS3 est décomposé avec trois composants (Figure IV-20) pour un CORCONDIA de 91 %. Le composant $C1_{LAS3}$ possède un maximum à $Ex/Em = 315/395$ nm, le composant $C2_{LAS3}$ un maximum à $Ex/Em = (275)350/465$ nm et le composant $C3_{LAS3}$ possède un maximum à $Ex/Em = (285)410/525$ nm (Tableau IV-5, ligne 4).

c) Le 3^{ème} sous-groupe LAS4 est décomposé avec trois composants (Figure IV-20) pour un CORCONDIA de 81 %. Le composant $C1_{LAS4}$ possède un maximum à $Ex/Em = (255)315/395$ nm, le composant $C2_{LAS4}$ un maximum à $Ex/Em = (265)360/480$ nm et le composant $C3_{LAS4}$ possède un maximum à $Ex/Em = 235/(340)450(720)$ nm (Tableau IV-5, ligne 5).

Une comparaison de MEEF avec des études antérieures ou nouvelles (Coble, 1996; Murphy et al., 2011; Stedmon et al., 2003; Yan et al., 2018) est effectuée pour identifier les différents types de fluorophores obtenus.

Les composants $C1_{LAS3}$, $C1_{LAS4}$, $C1_{TRAN}$, $C2_{LAS1}$ et $C2_{LAS2}$ (Tableau IV-5, fond rouge) montrent un pic commun $Ex/Em = 315-320/390-395$ nm. Ces composants correspondent à des fluorophores de type humique - marin (pic M) suivant la classification de Coble (Coble, 1996).

D'autre part, les composants $C2_{LAS3}$, $C2_{LAS4}$, $C2_{TRAN}$, $C1_{LAS1}$ et $C1_{LAS2}$ montrent un pic situé $Ex/Em = 350-360/460-480$ nm (Tableau IV-5, fond bleu). Ces composants correspondent à des fluorophores terrestres de type humique - terrestre (pic C) (Stedmon et al., 2003). Le composant $C3_{LAS4}$ correspond aussi à un fluorophore de type humique - terrestre dont la fluorescence ressemble aux acides fulviques (pic A/C) (Murphy et al., 2008).

Les composants $C3_{LAS1}$, $C3_{LAS3}$ et $C4_{LAS2}$ (Tableau IV-5, fond orange) montrent un pic commun $Ex/Em = (285)410-420/525$ nm. Ces composants correspondent à des fluorophores de type fulvique - terrestre (pic D) atypique (Stedmon et al., 2003).

Les composants $C3_{LAS2}$, $C4_{LAS1}$ et $C5_{LAS1}$ (Tableau IV-5, fond vert) montrent un pic commun $Ex/Em = 235-255/(405)765$ nm. Le cinquième composant $C5_{LAS1}$ est une image de $C4_{LAS1}$ lié à la diffraction de second ordre et ne peut être considéré comme un composant en tant que tel (Figure IV-19). Ces composants sont plus susceptibles de ressembler à des substances

humiques transformées par voie microbienne (pic G) (Murphy et al., 2011). L'identification de ces composants a été faite en prenant en considération la longueur d'onde de l'épaulement et en faisant particulièrement attention aux interférences liées aux diffusions Raman et Rayleigh d'ordre n.

Afin de simplifier par la suite l'interprétation et la discussion, nous allons regrouper $C1_{LAS3}$, $C1_{LAS4}$, $C1_{TRAN}$, $C2_{LAS1}$ et $C2_{LAS2}$ sous la dénomination « pic M_x » ($x = LAS1, LAS2, LAS3, LAS4$ ou $TRAN$) et les composants $C2_{LAS3}$, $C2_{LAS4}$, $C2_{TRAN}$, $C1_{LAS1}$ et $C1_{LAS2}$ sous la dénomination « pic C_x ». De même, nous allons regrouper $C3_{LAS1}$, $C3_{LAS3}$ et $C4_{LAS2}$ sous la dénomination « pic D_x » et $C3_{LAS2}$, $C4_{LAS1}$ et $C5_{LAS1}$ sous la dénomination « pic G_x ».

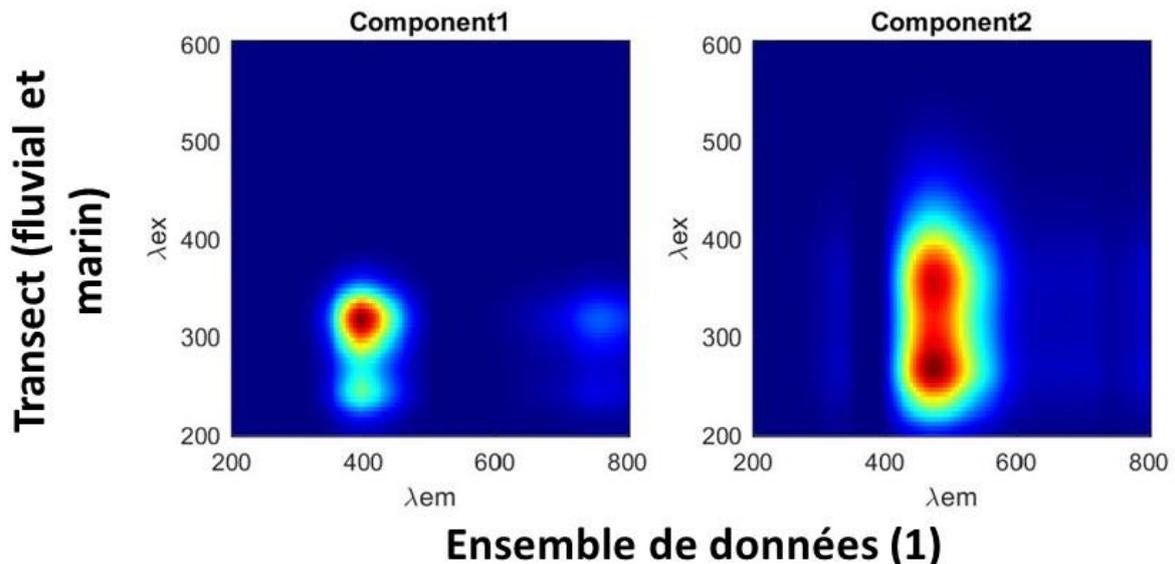


Figure IV-18 : MEEFs des deux composants obtenus de la décomposition CP/PARAFAC des échantillons de colonne d'eau et des de sédiments superficiels extraits du transect (fluvial - marin) (ensemble de données (1)).

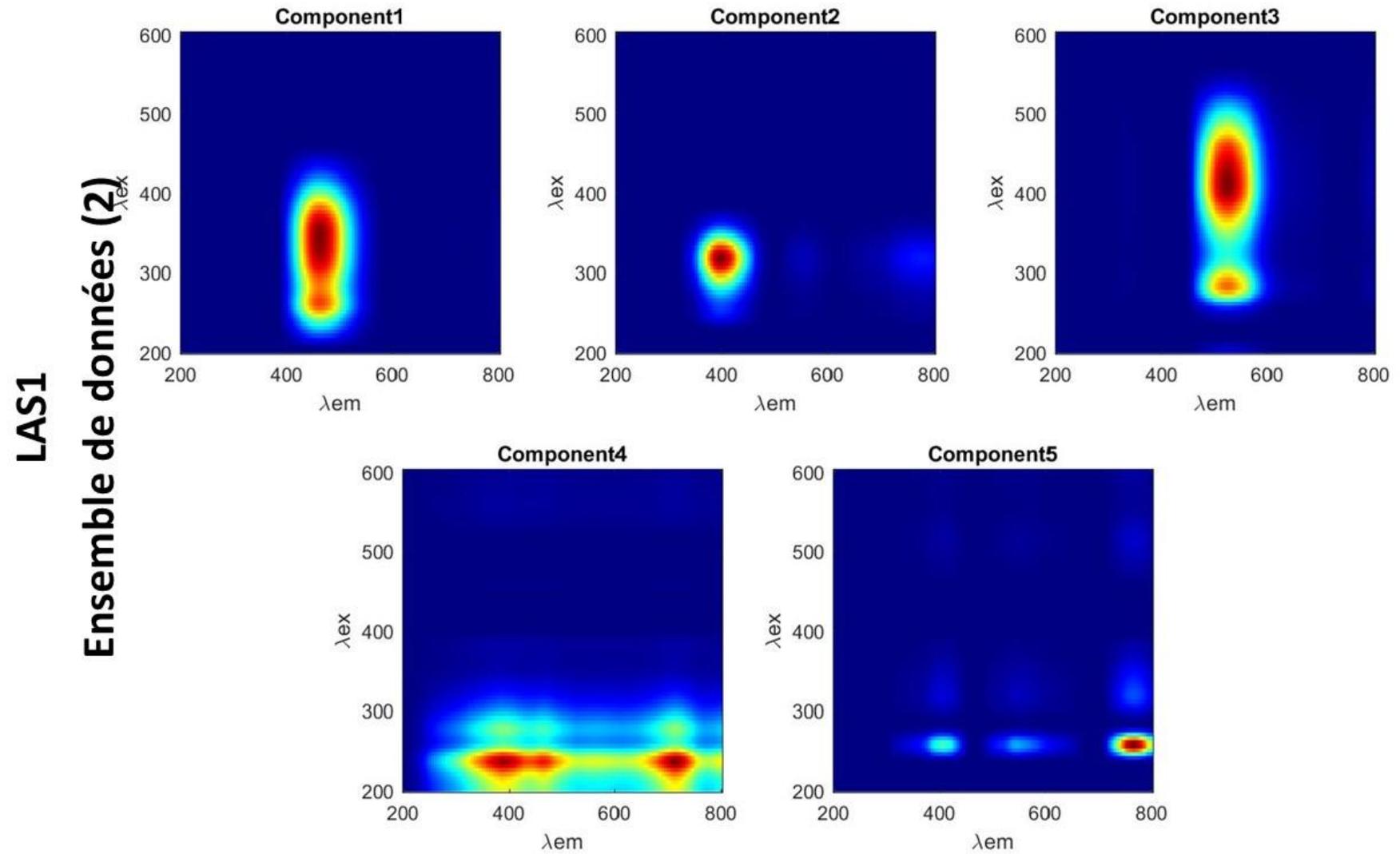


Figure IV-19: MEEFs des cinq composants obtenus de l'ensemble de données (2) constitué uniquement de matières organiques extraites de la carotte sédimentaire LAS1 dans la rade de Toulon - France.

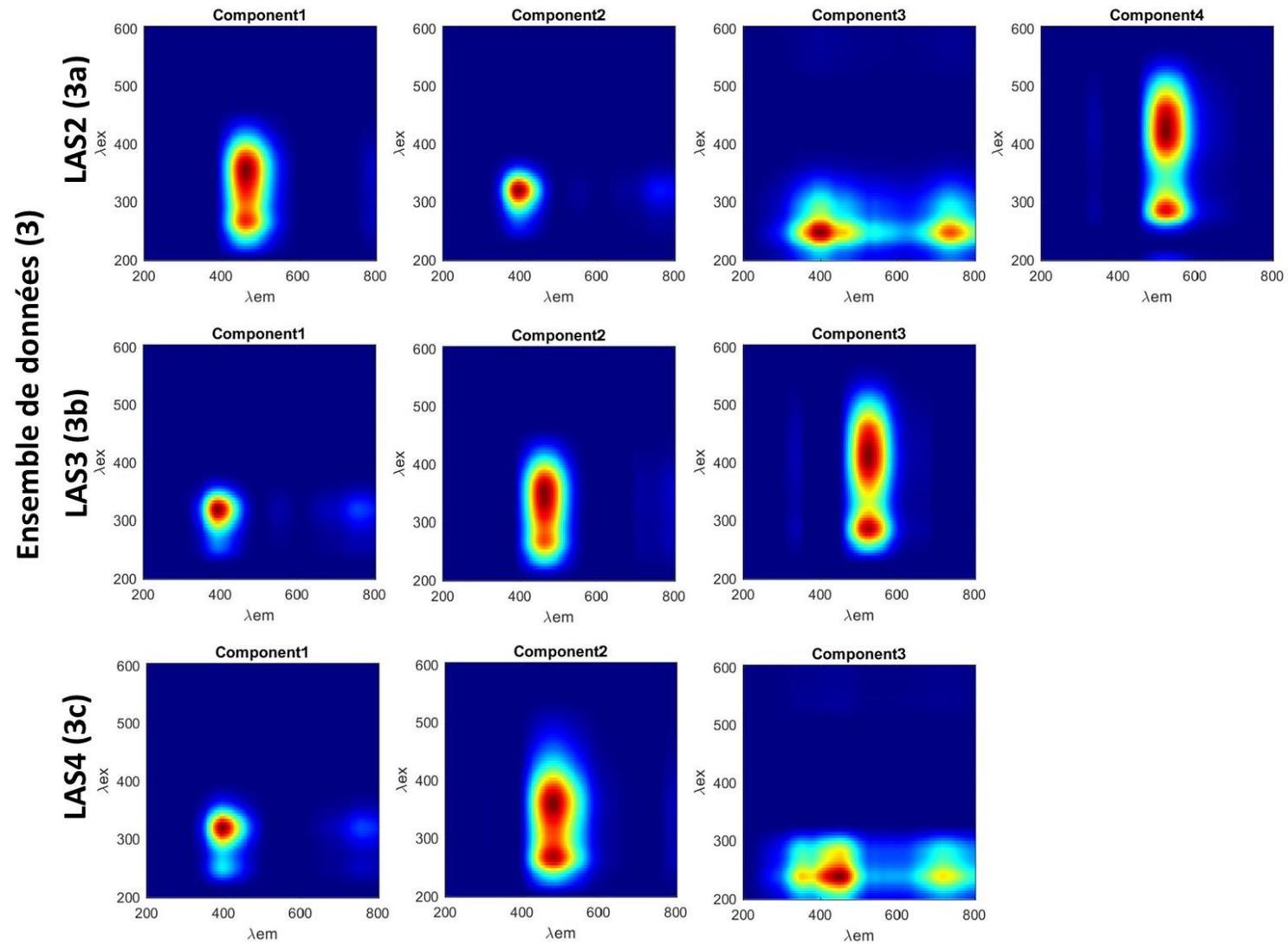


Figure IV-20: MEEFs des composants obtenus de l'ensemble de donnée (3) constitué des eaux interstitielles et de la matière organique extraite des sédiments des trois carottes sédimentaires LAS2, LAS3 et LAS4 dans la rade de Toulon - France.

CHAPITRE IV – RADE DE TOULON - FRANCE

Tableau IV-5: Fluorescence (épaule) maximale dans les colonnes d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 de la rade de Toulon et le long du transect (fluvial – marin).

Ensemble de données (nombre de MEE)	Numéro de jeu de données	C1		C2		C3		C4		C5	
		EX _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	EX _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	EX _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	EX _{max} (nm)	Em _{max} (nm)	EX _{max} (nm)	Em _{max} (nm)
Transect fluvial et marin (16) (TRAN)	1	(250)315	395	265(365)	475	-	-	-	-	-	-
LAS1 (20)	2	(265)340	465	315	395	410	525	235	715	255	(405)765
LAS2 (55)	3a	(275)355	465	320	395	245	400(745)	(285)420	525	-	-
LAS3 (36)	3b	315	395	(275)350	465	(285)410	525	-	-	-	-
LAS4 (47)	3c	(255)320	395	(265)360	480	235	(340)450 (720)	-	-	-	-

Code couleur : rouge : pic M (humique - marin), bleu : pic C (humique - terrestre), vert : pic D (fulvique - terrestre), orange : pic G (humique d'origine microbienne).

IV.3.1.2.2. Evolution des contributions CP/PARAFAC

L'évolution de tous les composants extraits CP/PARAFAC en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles sont présentées Figure IV-21 (de A à D) dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4.

Les profils des contributions des composants M_x et C_x (x =LAS1, LAS2, LAS3 ou LAS4) sont présentés dans Figure IV-21, A et B pour les eaux interstitielles et la colonne d'eau. Les contributions dans la colonne d'eau sont comme attendues nettement plus faibles que dans les eaux interstitielles pour M_x et pour C_x . Pour LAS2, la contribution de M_{LAS2} et de C_{LAS2} dans les EI est constante jusqu'à - 22 cm puis augmente régulièrement jusqu'à - 45 cm. Pour le LAS3, l'augmentation de la contribution de M_{LAS3} et C_{LAS3} avec la profondeur est régulière dès l'interface sédimentaire, et tend à rejoindre les valeurs de contributions de LAS2. Par contre, Le profil de LAS4 diffère des deux précédents. En effet, M_{LAS4} et C_{LAS4} augmentent régulièrement jusqu'à -25 cm pour ensuite décroître en profondeur.

La tendance de la contribution des composants D_x (x =LAS2 et LAS3) pour les eaux interstitielles est présentée dans la Figure IV-21, C. La contribution de D_{LAS2} est constante jusqu'à - 22 cm puis augmente régulièrement jusqu'à - 40 cm pour ensuite décroître. La contribution de D_{LAS2} tend à augmenter de la surface vers la profondeur. D_{LAS2} et D_{LAS3} atteignent les mêmes valeurs de contribution en profondeur.

Les profils de contribution de G_{LAS2} pour les eaux interstitielles sont présentés Figure IV-21, D. Un maximum de contribution G_{LAS2} est localisé à - 8 cm. Le profil de G_{LAS2} montre un 2^{ème} pic à - 30 cm pour ensuite augmenter de nouveau en profondeur au-delà de - 40 cm.

Afin de caractériser la matière organique, il est possible d'utiliser les rapports de contribution CP/PARAFAC qui peuvent être considérés comme indépendants de la concentration de MOD (Coble, 1996; Dang et al., 2014a; Murphy et al., 2008). Un des rapports pertinents est le rapport M/C (rapport des MODF de type humique - marin (M) sur les MODF type humique - terrestre (C)). Ainsi, une augmentation de ce rapport correspondra à une relative augmentation de la contribution de la MODF de type M, par rapport à la contribution du groupe C, terrestre.

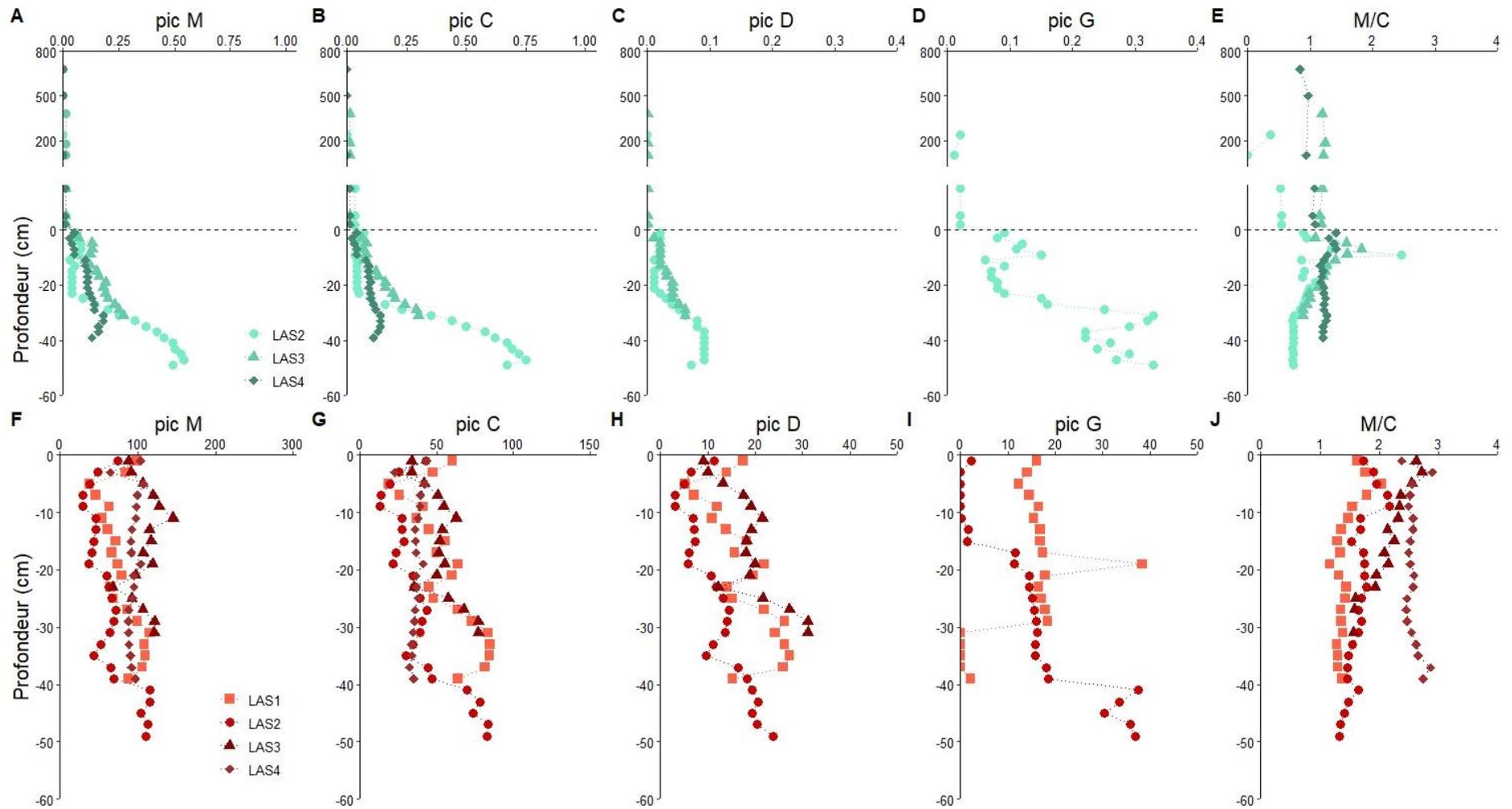


Figure IV-21: Contribution des composants obtenus après décomposition CP/PARAFAC dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (A à E) et pour MOE (F à J) dans les quatre carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 dans la rade de Toulon - France.

L'évolution du rapport M/C dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles est présentée Figure IV-21, E. Le rapport M/C dans la colonne d'eau est constant, avec une valeur moyenne de $0,4 \pm 0,2$, $1,1 \pm 0,03$ et $0,9 \pm 0,08$ pour LAS2, LAS3 et LAS4, respectivement. Cette différence de valeur moyenne montre une contribution des MODF récente plus importante en LAS3, puis LAS4 et enfin LAS2 ($M_{LAS3}/C_{LAS3} \sim M_{LAS4}/C_{LAS4} > M_{LAS2}/C_{LAS2}$) dans la colonne d'eau. Dans les eaux interstitielles, on observe pour les trois stations une augmentation du rapport M/C à - 8 cm. Pour LAS2, dès les premiers centimètres, le rapport M/C augmente très fortement ($\sim 2,4$) puis décroît lentement pour atteindre une valeur de 0,7. De même pour LAS3, le profil M/C présente un maximum de 1,8 puis rejoint la courbe de LAS2. Enfin, la station LAS4 présente le plus petit maximum 1,4, puis le rapport reste constant le long de la profondeur avec une valeur de 1,2 proche de celle des eaux de surface correspondante. À la station LAS3, la valeur en profondeur est inférieure à celle des eaux de surface alors que pour LAS2 on retrouve la valeur 0,7. Ces valeurs de ratio M/C sont dans la même gamme de valeur que celle observée par Burdige et al. (2004) dans les eaux interstitielles des sédiments marins.

Les contributions des MODF extraites avec NaOH 0,1 M sont présentées Figure IV-21, de F à J. Ces valeurs sont celles obtenues après correction du facteur de dilution, et sont donc nettement plus importantes par rapport aux contributions dans la colonne d'eau ou dans les eaux interstitielles. Les rapports M/C, quant à eux, sont indépendants de la concentration en MODF et présentent donc des valeurs que l'on peut comparer.

Les profils des contributions des composants M_x , C_x et D_x ($x=LAS1, LAS2, LAS3$ ou $LAS4$) des MOE sont présentés Figure IV-21, F, G et H. Dans les quatre carottes sédimentaires, les composants des sédiments extraits présentent un même comportement entre eux pour chaque carotte (Figure IV-21, F à I). Aux stations LAS1 et LAS2, les contributions de trois composants M_x , C_x et D_x diminuent jusqu'à - 7 cm. Au LAS1, les contributions de M_{LAS1} , C_{LAS1} et D_{LAS1} sont plus variables et tendent à augmenter en profondeur au-delà de - 7 cm. Alors qu'au LAS2, les contributions de M_{LAS2} , C_{LAS2} et D_{LAS2} sont constantes entre - 10 cm et - 35 cm. Au-delà de - 35 cm, elles tendent également à augmenter en profondeur. Par contre, le LAS3 ne suit pas le même comportement. Les contributions de M_{LAS3} , C_{LAS3} et D_{LAS3} montrent une augmentation jusqu'à - 10 cm, puis une légère décroissance avec des valeurs hétérogènes, voire une augmentation à partir de - 23 cm. Au LAS4, les contributions de M_{LAS4} et C_{LAS4} sont constantes en fonction de la profondeur. Les profils de contribution des composants G_x sont

présentés Figure IV-21, G. Au LAS1, la contribution de G_{LAS1} reste constante jusqu'à - 30 cm où sa contribution devient négligeable. La contribution de G_{LAS2} est négligeable dans les premiers cm et au-delà de - 15 cm, elle tend à augmenter en profondeur.

Dans les MOE, l'évolution du rapport M/C est présentée Figure IV-21, J. Le rapport M/C montre une contribution des MODF récentes en LAS4, puis LAS3, LAS2 et enfin LAS1 ($M_{LAS4}/C_{LAS4} > M_{LAS3}/C_{LAS3} > M_{LAS2}/C_{LAS2} > M_{LAS1}/C_{LAS1}$). Pour LAS1 et LAS2, dès les premiers centimètres, le rapport M/C augmente très fortement ($\sim 2,2$) puis décroît lentement pour atteindre une valeur de 1,4 au LAS1 et 0,7 au LAS2. De même LAS3, le rapport M/C diminue de 2,7 à 1,5 puis rejoint la courbe de LAS1. Enfin, la station LAS4 présente un maximum à - 5 cm ($\sim 2,9$), puis le rapport M/C reste constant en fonction de la profondeur avec une valeur de 2,5.

IV.3.1.3. $SUVA_{254}$ et indices de fluorescence

IV.3.1.3.1. Dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles

Les indices de fluorescence (FI, BIX et HIX) et $SUVA_{254}$ dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles sont présentés Figure IV-22 (de A à D). Afin de simplifier l'interprétation, un indice CE ou EI sera utilisé pour indiquer la colonne d'eau ou les eaux interstitielles, respectivement.

Les valeurs de $SUVA_{254}$ dans les colonnes d'eaux sont constantes pour LAS2 et LAS4 avec une valeur de 5 alors que pour LAS3 les valeurs obtenues sont nettement plus grandes avec un maximum pour les eaux surnageantes ($SUVA_{254} = 10$) (Figure IV-22, A). Dans les eaux interstitielles, les valeurs de $SUVA_{254}$ démarrent de 5 à la surface des sédiments pour les trois carottes étudiées, et diminuent jusqu'à une valeur minimum ~ 2 à - 9 cm. Puis, les profils de $SUVA_{254}$ ont tendance à augmenter avec la profondeur pour se stabiliser pour les trois stations aux alentours de 4. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de la littérature (Chen and Hur, 2015) et des études sur des stations proches (Dang et al., 2014b). Les valeurs de FI dans la colonne d'eau varient entre 1,2 et 1,4 au-dessus des trois carottes sédimentaires. A la station LAS2, le profil de FI dans l'EI (FI_E) (Figure IV-22, B) est constant en fonction de la profondeur ($1,39 \pm 0,02$). Le profil FI_{EI} (Figure IV-22, B) présentent un maximum ($\sim 1,5$) à

l'interface eau-sédiment pour LAS3 puis reste constant en fonction de la profondeur ($1,36 \pm 0,02$). Alors que dans les eaux interstitielles à la station LAS4, les valeurs de Fl_{EI} restent constantes ($1,35 \pm 0,02$) en fonction de la profondeur.

Les valeurs de BIX varient entre 0,6 et 0,8 dans la colonne d'eau, avec des valeurs plus faibles à l'interface sédiment-eau (Figure IV-22, C). Dans les eaux interstitielles, le BIX_{EI} montre un continuum de décroissance rapide de la surface vers les sédiments profonds avec un faible pic ($\sim 0,7$) au niveau des couches superficielles pour les trois stations (- 7 cm). Plus en profondeur, les valeurs de BIX_{EI} décroissent jusqu'à 0,5. Une forte corrélation est observée entre Fl_{EI} et BIX_{EI} dans les trois carottes sédimentaires LAS2 ($r^2 = 0,99$), LAS3 ($r^2 = 0,95$) et LAS4 ($r^2 = 0,95$).

L'indice d'humification (HIX) est un indicateur de poids moléculaire pour la MOD (Zsolnay et al., 1998). Les valeurs de HIX_{CE} dans la colonne d'eau au LAS2 augmentent de la surface vers le fond de 1,6 à 7,9 où les valeurs > 7 sont observées dans l'eau surnageante (Figure IV-22, D). La valeur moyenne (en excluant les couches surnageantes) est $2,8 \pm 1,6$. Alors que les valeurs de HIX_{CE} au stations LAS3 et LAS4 sont constantes à $3,9 \pm 0,5$ et $1,9 \pm 0,2$, respectivement. Dans les 30 premiers cm de profondeur des sédiments dans les trois carottes sédimentaires, les valeurs de HIX dans les eaux interstitielles (HIX_{EI}) sont inférieures à 4. L'indice HIX_{EI} diminue dans les premiers centimètres pour ensuite augmenter avec la profondeur et atteindre des valeurs élevées à ~ 9 au LAS2 et ~ 5 au LAS3 sans jamais dépasser la valeur de 16, limite des MODF fortement humifiées (Huguet et al., 2009). Alors qu'en LAS4, HIX_{EI} réaugmente à ~ 5 puis diminue de nouveau à ~ 3 avec la profondeur. Ces valeurs de HIX_{EI} en surface sont plus faibles que celles en profondeur qui sont comparables à celles observées dans des eaux interstitielles de sédiments (entre 5 et 30) par (Birdwell and Engel (2010).

IV.3.1.3.2. Dans les sédiments

Concernant les MOE, les indices de fluorescence et $SUVA_{254}$ sont présentés dans la Figure IV-22 (de E à H). Afin de simplifier l'interprétation, un indice MOE sera utilisé pour indiquer les sédiments extraits par NaOH 0,1 M.

Les profils de $SUVA_{254}$ sont constants le long de la profondeur avec une valeur autour de ~ 5 pour les stations LAS1, LAS2 et LAS3 et une valeur autour de ~ 10 pour la station LAS4.

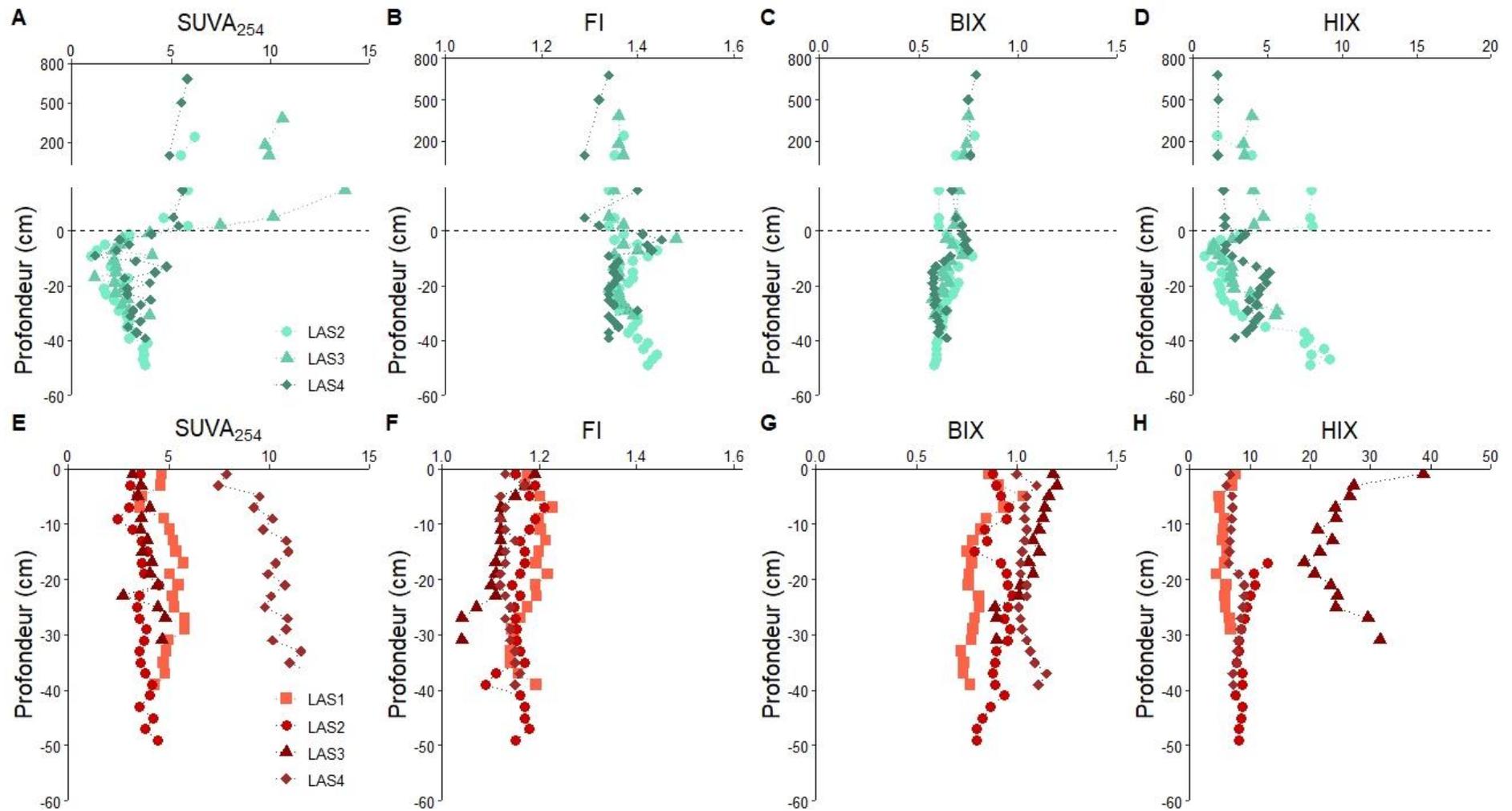


Figure IV-22: Les profils des indices de fluorescence dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (A-D) et dans les sédiments extraits (E-H) dans les quatre carottes sédimentaires de la rade de Toulon - France.

Les valeurs de Fl_{MOE} et BIX_{MOE} sont également constantes le long de la profondeur (Figure IV-22, F et G). Les valeurs Fl_{MOE} fluctuent entre 1,1 et 1,2, avec la plus faible moyenne pour LAS3. Les valeurs de BIX_{MOE} varient entre 0,7 et 0,9 aux stations LAS1 et LAS2 et entre 1,0 et 1,2 pour les stations LAS3 et LAS4. Les valeurs des profils Fl_{MOE} et BIX_{MOE} sont fortement corrélés aux stations LAS2 ($r^2 = 0,74$), LAS3 ($r^2 = 0,83$) et LAS4 ($r^2 = 0,82$). Le profil HIX_{MOE} de LAS2 (en surface) et LAS1 en profondeur (Figure IV-22, H) présentent des valeurs élevées (> 100). D'après Birdwell and Engel (2010), les substances humiques isolées des sols, des eaux de surface et des charbons présentent des plages de valeurs HIX de 10 - 30, 20 - 50 et > 50 , respectivement. N'étant pas en présence de charbon, et après avoir vérifié les mesures, les valeurs de HIX_{MOE} (> 100) obtenues en LAS2 et LAS1 n'ont pas pu être interprétées. Les profils HIX_{MOE} aux stations LAS1, LAS2 et LAS4 sont constants le long de la profondeur ($5,92 \pm 0,84$, $9,02 \pm 1,35$ et $7,53 \pm 0,91$, respectivement). Ces valeurs sont comparables à celles observées pour d'autres MOE de sédiments par Huguet et al. (2009) fluctuant entre 10 - 30 ou par Birdwell and Engel (2010) fluctuant entre 5 - 20. Au LAS3, le profil de HIX_{MOE} diminue de 38 à 19 dans les premiers 20 cm, puis il tend à augmenter en profondeur jusqu'à une valeur ~ 32 .

IV.3.1.4. Corrélation entre les différents paramètres de la MOD

Afin de réduire le nombre de données à interpréter, deux ACP ont été effectuées en rassemblant toutes les mesures disponibles. La 1^{ère} ACP concerne celle des échantillons d'eaux de surface et interstitielles des 4 stations marines (Figure IV-23, a) en utilisant les mesures de COD, éléments nutritifs, indices de fluorescence, $SUVA_{254}$ et composants M_{EI} et C_{EI} qui sont présents dans tous les profils. La seconde ACP concerne les matières organiques extraites de ces mêmes stations (Figure IV-23, b) en utilisant les mesures de COP, COE, NOE, ST, indices de fluorescence, $SUVA_{254}$ et composants M_{MOE} et C_{MOE} également dans toutes les extractions.

Pour la première ACP, deux composantes principales (PC1 et PC2) permettent d'expliquer respectivement 54 % et 18,7 % de la variance (Figure IV-23, a). Une séparation nette en deux groupes de MOD est observée pour les échantillons étudiés. Le premier groupe rassemble les couches profondes (< 8 cm) de LAS2, LAS3 et LAS4 (cercle vert, Figure IV-23, a). Pour ce groupe de MOD, les éléments nutritifs (NH_4^+ et PO_4^{3-}), le composant marins (M) et terrestres (C) semblent caractéristique de ce groupe. Le second groupe rassemble les couches superficielles

des profils sédimentaires (> 8 cm) étudiées (cercle bleu, Figure IV-23, a) et elles sont associées au BIX et au SUVA₂₅₄. Les mesures des SUVA₂₅₄ et BIX ont des effets opposés par rapport à l'axe PC2. De même, le FI et le COD ont des effets positifs alors que le HIX des effets négatifs par rapport à l'axe PC2. Dans cette analyse, on peut remarquer que les indices de fluorescence semblent antagonistes deux à deux. Cela pourrait être lié à la dégradation de la MOD par les activités biologiques au niveau des couches superficielles.

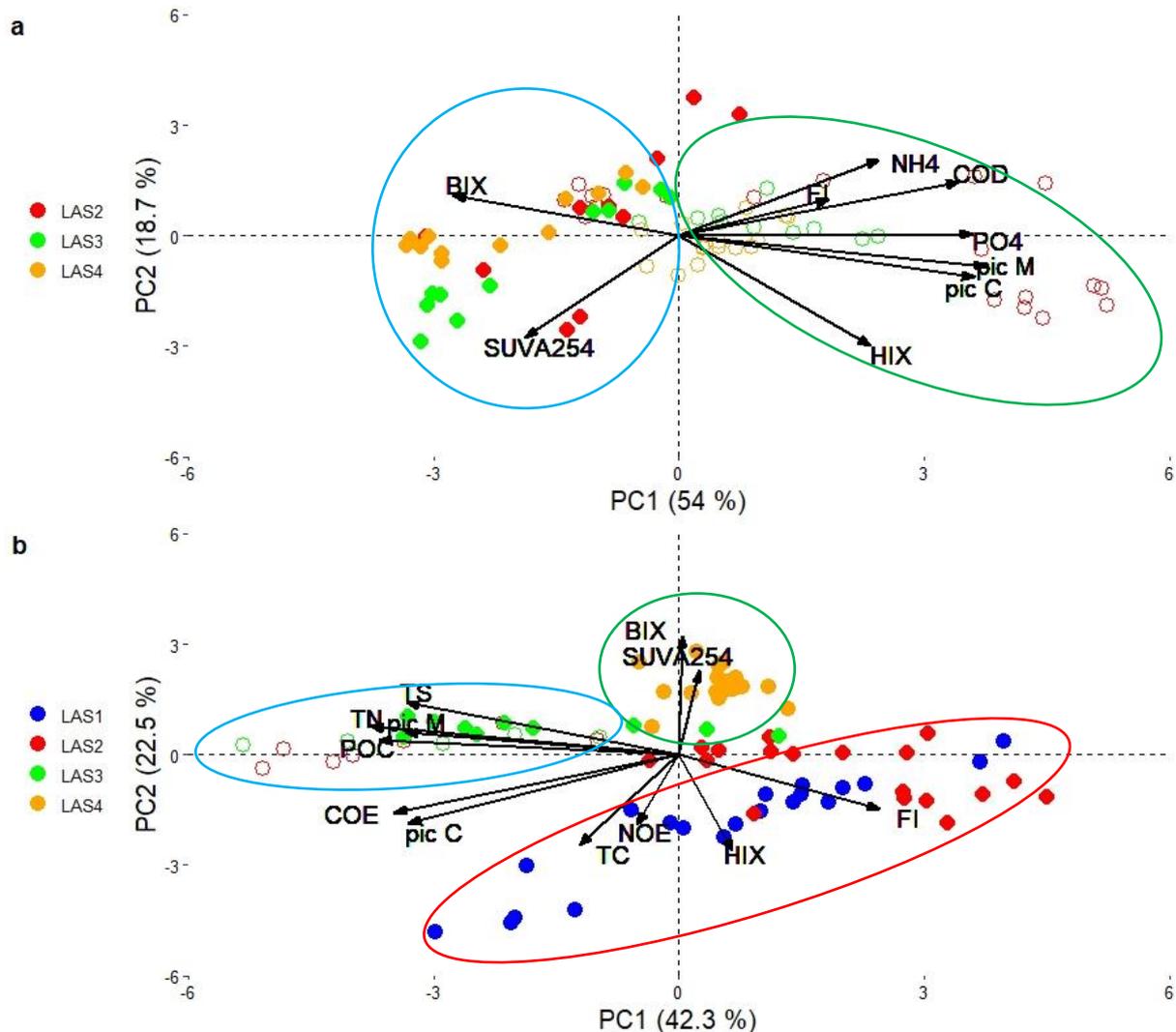


Figure IV-23: Représentation 2D des deux composantes principales obtenues par traitement ACP du jeu de données dans les colonnes d'eau et les eaux interstitielles (a) et dans les sédiments extraits (b) dans les carottes sédimentaires LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4 de la rade de Toulon. Les ronds vides présentent les couches < 8 cm et pleins > 8 cm.

Pour la 2nde ACP qui concerne la matière organique extraite des sédiments, deux composantes principales (PC1 et PC2) permettent d'expliquer respectivement 42,3 % et 22,5 % de la variance (Figure IV-23, b). Une séparation en trois groupes de MOE peut être distinguée dans

cette ACP. Le premier groupe de la MOE rassemblant les couches profondes de LAS2 (< - 37 cm) et de LAS3 (< - 21 cm) est influencé par le caractère humique - marin (Figure IV 25 - b, cercle bleu). Le second groupe rassemble le LAS1 et les couches superficielles de LAS2 (Figure IV-23 - b, cercle rouge). Ce groupe est influencé par la source terrestre et en corrélation négative avec HIX. Le 3^{ème} groupe regroupe les couches de LAS4 (Figure IV-23 - b, cercle vert). Les sédiments sont influencés par la contribution microbiologique et ont montré une aromaticité élevée.

IV.3.2. Discussion sur la matière organique colorée

IV.3.2.1. Dans les colonnes d'eaux et les eaux interstitielles

IV.3.2.1.1. Réaction sub-surface, oxydation de la MO

Les concentrations de COD d'environ $1 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ dans la colonne d'eau sont comparables à celles obtenues dans Tessier (2012) et Dang et al. (2014) dans la même région avec respectivement $1,0 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ et $2,5 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$. L'absence de stratification dénote des masses d'eau homogènes au-dessus des sédiments. Les valeurs de SUVA_{254} (> 5) obtenues dans la colonne d'eau sont similaires à celles observées par Hansen et al. (2016) où SUVA_{254} varie entre 1 et 6 dans les eaux de surface au delta de Sacramento-San Joaquin (Etats unis). Elles sont supérieures à celles observées dans les eaux interstitielles, indiquant que la MODC dans la colonne d'eau présente un caractère plus aromatique comme dans Pitta et al (2017). Toutefois, les valeurs de SUVA_{254} bien qu'homogène dans la colonne d'eau montrent une moyenne différente entre la station LAS3 et les stations LAS2 et LAS4 ($p = 0,05$). La MOD au LAS3 présente un caractère plus aromatique que les deux autres stations. Les indices de fluorescence FI, BIX ne confirment pas cette différence de comportement, tandis que l'indice HIX indique un caractère d'humification plus fort pour LAS2 et LAS3 (Figure IV-22). Ces trois indices (FI, BIX et HIX) dans la colonne d'eau indiquent que la MOD est faiblement humifiée ($\text{HIX} < 4$) dérivant d'une source terrestre ($\text{FI} \sim 1,4$) dans les trois stations. Le SUVA_{254} montre un caractère aromatique plus fort au LAS3, station pour laquelle on peut supposer une zone de transformation de la MO terrestre. Toutefois, le fait que LAS4, en aval de LAS3, ne présente pas un SUVA_{254} plus

élevé ou identique, laisse supposer que lors du prélèvement, LAS3 présentait une activité particulière.

Dans les eaux interstitielles, la présence d'un maximum de COD immédiatement en dessous de la surface (environ - 8 cm) (Figure IV-13, C) suggère une production de matière organique dissoute dans la couche oxiqye/suboxiqye à partir de la dégradation de la MO particulaire des sédiments. Dans le cas du LAS2, ce processus semble plus intense. Les indices spectroscopiques suggèrent une activité diagénétique au niveau de ces couches (environ - 8 cm). En effet, l'indice $SUVA_{254}$ et le HIX diminuent indiquant une perte d'aromaticité et de caractère humiques de la MOD, alors que les indices FI et BIX sont révélateurs d'un caractère autochtone et d'une activité biologique. De manière complémentaire, le rapport M_x/C_x défini à l'aide de CP/PARAFAC, présente également un maximum dans la même région (Figure IV-21, E) confirmant une diminution de la contribution des composants C_x caractéristique d'une MO type terrestre (Helms et al., 2013). Les pics superficiels observés dans les profils NH_4^+ et PO_4^{3-} confirmeraient la dégradation aérobie de la MO résultant de réactions redox primaires et secondaires au cours de la diagenèse précoce dans les couches suboxiques ($Eh > 0$, Figure IV-13) (Anschutz et al., 2007; Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2011; Rullkötter, 2006), en particulier pour LAS3 et LAS4. Parallèlement, le COP diminue dans la même zone. L'ensemble des paramètres semble appuyer l'hypothèse d'une dégradation de la matière organique particulaire du sédiment aux environs de - 8 cm au profit d'une production de matière organique dissoute. L'activité diagénétique de LAS2 est plus intense, mais les paramètres mesurés ne sont pas suffisants pour expliquer pourquoi. Une hypothèse possible pour appuyer cette activité est la présence d'un gradient de matière organique dissoute de LAS2 vers LAS4 car $M_{LAS2}/C_{LAS2} > M_{LAS3}/C_{LAS3} \sim M_{LAS4}/C_{LAS4}$ (Figure IV-21, E), ainsi que des concentrations élevées en COD et du traceur diagénétique NH_4^+ (Figure IV-13) qui suivent le même gradient observé pour le rapport M/C. Pour résumer, dans les premiers centimètres de sédiment, la MODF dérive d'une source autochtone (origine biologique ou bactérienne aquatique) faiblement humifiée influencée par l'activité diagénétique.

IV.3.2.1.2. Processus en profondeur

Dans les eaux interstitielles et en dessous de la profondeur - 8 cm, après un retour à des concentrations de COD autour de 10 mg.L^{-1} , les concentrations de COD_{EI} augmentent régulièrement pour atteindre en profondeur 20 mg.L^{-1} , comportement déjà observé par (Dang et al., 2015a) dans la rade de Toulon. Les traceurs de diagenèse NH_4^+ et PO_4^{3-} continuent également à augmenter dans les eaux interstitielles (Figure IV-13, D et E). La libération de COD, de NH_4^+ et de PO_4^{3-} indique une réactivité diagénétique (Rullkötter, 2006). La contribution du composant humique type marin (pic M) diminue et celle du pic C (de type humique terrestre) augmente dans les couches profondes. Cette différence de processus est confirmée par l'analyse ACP qui permet de différencier les deux grands groupes. Cet effet bathochrome en profondeur pourrait indiquer une MO terrestre moins réactive, subissant des transformations diagénétiques augmentant les conjugaisons chimiques et le caractère humique de ces fluorophores (Burdige et al., 2004; Sierra et al., 2001). La présence de COD dans l'eau interstitielle est généralement attribuée à la MO réfractaire vis-à-vis de la minéralisation bactérienne (Burdige, 2002; Robador et al., 2010). Cette augmentation de COD en profondeur est accompagnée par un gain d'aromaticité comme le montre les profils de SUVA_{254} qui tendent à augmenter vers ~ 4 dans les couches profondes anoxiques. De même, cette augmentation est accompagnée par l'augmentation significative du HIX_{EI} indiquant que la MOD devient plus humifiée (Pitta et al. 2017; Yan et al. 2018; Derrien et al. 2018) (Figure IV-22, D) et de moins en moins d'origine autochtone (Huguet et al., 2009) (diminution légère du BIX_{EI}) (Figure IV-22, C). Les valeurs de FI entre 1,3 et 1,4 indiquent une prédominance de la MOD ayant une source terrestre (Derrien et al., 2018; Jaffé et al., 2008; Jiang et al., 2018; Korak et al., 2014).

Ces comportements montrent que le processus de transformation de la MOD au-delà de - 8 cm est progressif et différent de celui qui se produit en sub-surface, à cause de l'environnement de plus en plus réducteur (Figure IV-6, B). Pour les trois stations (LAS2, LAS3 et LAS4), la production de MOD en profondeur conduit à une matière organique dissoute réfractaire humifiée (augmentation du HIX) avec un caractère aromatique peu marqué. Les communautés bactériennes sont différentes en fonction de la profondeur et des oxydants présents dans l'environnement sédimentaire (Shi et al., 2019). Cette étude de propriété spectroscopique de la matière organique propose deux processus qui produisent deux types

de matière organique dissoute qui pourraient être spécifiques des communautés bactériennes actives dans les sédiments.

IV.3.2.2. Dans la phase solide

Les variations observées pour le COP dans les profils sédimentaires suggèrent un transfert entre la phase particulaire et la phase dissoute à une profondeur de - 8 cm pour LAS1, LAS2 et LAS4. Dans les MO sédimentaires extraites, le rapport M/C (Figure IV-21, J) montre que le composant M (humique - marin) prédomine dans les couches superficielles (entre 0 et - 10 cm) pour les quatre stations. Toutefois, il apparaît une contradiction en ce qui concerne les liens entre la phase dissoute et la phase solide en profondeur. En effet, alors que l'on a une augmentation du COD_{E1} et des contributions de la MODF, le COP reste constant, voire augmente pour LAS2 et LAS3. Cela indique que la production de MODF ne provient pas majoritairement du pool COP, ou n'affecte pas la teneur en COP. L'explication de l'augmentation de la teneur de COP dans les couches profondes de LAS2 et LAS3 par un transport advectif de matériau de surface par la faune (Papadimitriou et al., 2002; Thomson et al., 2000) est peu probable à cette profondeur, même si, les rapports M/C de la MOE montrent une légère diminution en profondeur pouvant faire penser à un apport de MO de type humique terrestre. La contribution du composant C (humique - terrestre) augmente par rapport à celle de M en profondeur dans LAS1, LAS2 et LAS3. Le composant M est le résultat du processus de dégradation des particules plutôt fraîches de la MO (Burdige et al., 2004), tandis que le composant C représente des particules moins réactives ou de MOD ou MODF diagenétiquement altérée (Burdige et al., 2004). Ceci indique un vieillissement de la MO sédimentaire avec la profondeur. Les profils de COP/NT dans LAS1 et LAS2 présentent des valeurs plus élevée à partir de - 5 cm puis diminuent avec la profondeur (Figure IV-16, D) indiquant que la matière organique subit une dégradation et que la matière organique en milieu anoxique est plus dégradée qu'à la surface (Burdige 2001) tandis que le COP augmente. Par ailleurs, les rapports COP/NT aux stations LAS3 et LAS4 sont constants dans les sédiments ($\sim 12,5$). Ce comportement indique que la MO subit moins de transformation, et un vieillissement de la matière organique sédimentaire plus lent. La matière organique arrivant de la côte, possède un caractère terrigène, s'accumule en surface, et subit la dégradation liée à la diagenèse précoce laissant en profondeur une MO sédimentaire (accumulation du COP),

mais avec un COP/NT légèrement supérieure 10. Les deux stations LAS3 et LAS4 sont plus éloignées de l'embouchure du Las et présentent un COP/NT faible dès la surface des sédiments, La station LAS4 présente de plus un rapport $M_{LAS4 - MOE}/C_{LAS4 - MOE}$ plus élevé que les autres stations et constant avec la profondeur comme si les processus de transformation étaient ralentis par rapport aux autres stations ou qu'une homogénéisation (perturbation physique) avait eu lieu. Ce comportement peut être mis en relation avec le comportement dans les eaux interstitielles où $M_{LAS4-EI}/C_{LAS4-EI}$ est également plus élevé et constant avec la profondeur (Figure IV-21, E). Ce comportement observé au LAS4 pourrait être lié à des travaux survenus au niveau du port de Brégaillon.

Les valeurs obtenues pour la MOE (COE, NOE) sont principalement qualitatives et semi-quantitatives car elles dépendent du rendement d'extraction supposé constant pour un même protocole. L'analyse du C/N atomique, i.e. COE/NOE calculé à partir de COE et NOE est une information qualitative qui peut être interprétée. Le rapport COE/NOE ne montre pas de fortes variations en fonction de la profondeur (Figure IV-16), et les indices de fluorescence de la MOE sont constants avec la profondeur (en excluant les valeurs de HIX élevées). Il n'y a donc pas de réelles variations montrant un processus de transfert entre le COP et la MOD. Les valeurs faibles de ratio COE/NOE dans LAS1 et LAS4 indiquent que le matériel de la MO est riche en azote. Les valeurs élevées du rapport COE/NOE indiquent que LAS2 et LAS3 ont différentes sources de MO (Rullkötter, 2006) ou d'autres processus altérant la MO dans les sédiments, car les rapports COE/NOE dans les sédiments étudiés (Figure IV-16, H) sont inférieurs à ceux observés précédemment (Dang et al., 2014a) dans la même région (36 ± 9).

La MOE de LAS4, par contre, présente un caractère plus aromatique que les trois autres stations selon les valeurs de $SUVA_{254}$. Dans les quatre stations, les valeurs FI_{MOE} fluctuant entre 1,1 et 1,2, reflètent une source terrestre de la MOE. Les valeurs de BIX_{MOE} fluctuant entre 0,7 et 0,9 dans LAS1 et LAS2 indiquent une faible production de MO autochtone, et autour de 1,2 dans LAS3 et LAS4, reflètent une nouvelle libération de la MO autochtone (He et al., 2016; Huguet et al., 2009). Dans la rade de Toulon, on observe une différence significative entre les valeurs de BIX_{EI} et BIX_{MOE} indiquant une plus forte production/présence de MODF d'origine biologique autochtone dans la phase solide que dans la phase dissoute. Dans cette dernière, le continuum observé de la colonne d'eau vers les eaux interstitielles indique une activité de plus en plus autochtone, supposant un lien entre les deux types de matière organique

particulaire ou solide et dissoute (He et al. 2016). Le rapport COP/NT dans les sédiments peut être utilisé aussi pour souligner la présence de substances humiques dans la MO (Mdaini et al., 2020). Dans les sédiments côtiers, les valeurs de COP/NT supérieures à 20 sont attribuées aux substances humiques selon Tremblay et Gagné (2007). Les valeurs de COP/NT obtenues au LAS1 et LAS2 aux alentours de - 8 cm et - 20 cm sont supérieures à 20 suggérant donc la présence de substances humiques qui est confirmé par des valeurs de HIX_{MOE} élevées (> 6) (Huguet et al 2009). La diminution des rapports COP/NT au LAS1 et LAS2 ainsi que les rapports COP/NT au LAS3 et LAS4 (avec une moyenne > 9) et des valeurs de $HIX > 6$ suggèrent la présence d'une MO humifiée.

Par ailleurs, les valeurs de HIX_{MOE} élevées dans les sédiments (> 6) particulièrement en LAS3 confirment que la MOE étudiée est fortement humifiée (Huguet et al., 2009) avec une faible contribution autochtone et présente une contribution terrestre, soulignée par l'évolution du rapport M_{MOE}/C_{MOE} . Les valeurs de HIX de la MOE sont significativement plus élevées que celles de la MOEI, ce qui indique que la MO dans la phase solide présente un caractère plus humifié ce qui est un comportement déjà observé pour des sédiments de rivière (He et al., 2016), et logique si l'on considère le protocole d'extraction. Comme il y a une matière organique fluorescente de moins en moins biologique et de plus en plus humique dans les sédiments en profondeur, il est possible de concevoir que le processus de diagenèse est bien continu le long des profils, consommant la matière organique labile et renforçant le caractère humique réfractaire en profondeur. Pour cette étude, si les processus semblent similaires dans la phase dissoute (colonne d'eau et eaux interstitielles), la caractérisation de la matière organique sédimentaire extraite montre des différences spatiales qui doivent être étudiées plus spécifiquement.

IV.3.3. Conclusion sur la matière organique à Toulon

Dans cette étude, les processus liés à la MO côtière ont été approchés à l'aide de plusieurs indicateurs chimiques (nutriments), de mesures spectroscopiques (indices de fluorescence et $SUVA_{254}$, des composants CP/PARAFAC) de la MO des eaux interstitielles et de la MO extraite. Dans les couches superficielles, la MOEI fluorescente présente la signature d'une source autochtone et elle est faiblement humifiée, influencée par l'activité diagénétique. La MOEI

dans les couches < 8 cm montre un caractère d'origine terrestre réfractaire et humique qui est corrélé avec les nutriments et le COD. La MOE a un caractère terrestre réfractaire et est fortement humifiée quelle que soit la profondeur. Si l'on est capable d'expliquer le caractère de plus en plus humique de la MODF en profondeur par la perte des composés labiles autochtones qui ont un $SUVA_{254}$ plus élevé, il est par contre difficile d'expliquer l'augmentation du COP par des processus géochimiques.

En conclusion de ce chapitre, la matière organique en surface étudiée est d'origine terrestre autochtone influencé par la diagenèse précoce. En profondeur, la MO est d'origine terrestre réfractaire. Le Las, qui se jette au nord de la rade de Toulon, présente des teneurs en ETMM (Pb, Cu, Hg) dans les sédiments superficiels faibles vis-à-vis de la baie et des concentrations en ETMM dissous faibles montrant le faible impact sur la rade de Toulon. Le long des profils sédimentaires, les sédiments de la rade de Toulon sont extrêmement enrichis en Cu, Pb et Hg montrant l'influence des activités anthropiques et la contamination historique déjà démontrée. La diagenèse précoce est clairement visible aux premiers centimètres des sédiments conduisant à la libération des ETMM lors de la réduction des (oxy)hydroxydes de Mn et de Fe.

Chapitre V - Étude comparative de deux zones côtières méditerranéennes : la baie de Toulon et la baie de St-Georges

V.1. Introduction

Le littoral méditerranéen est soumis à de fortes pressions anthropiques : effluents industriels, rejets d'eaux usées, trafic maritime, peintures antisalissures, activités portuaires, aquaculture et agriculture (Laubier, 2005). Ces apports de contaminants augmentent avec la pression démographique en mer Méditerranée. Les polluants sont transportés par les fleuves et arrivent en milieu côtier via les estuaires ou sont rejetés directement dans la zone côtière (comme les effluents industriels non traités). Au cours de la dernière décennie, de nombreuses études ont été menées sur les eaux côtières et les sédiments de différentes régions méditerranéennes afin d'évaluer la distribution des métaux traces et de déterminer leur origine (Briant et al., 2013; Cukrov et al., 2008; El Nemr et al., 2007; Kontas, 2008; Kucuksezgin et al., 2006; Schintu et al., 2016; Tankere and Statham, 1996). Dans les sédiments, les profils verticaux en métaux traces et l'influence de la diagenèse précoce sur le partage des éléments entre les phases solide et liquide, ont aussi été étudiés dans de nombreux sites méditerranéens, en particulier dans le bassin occidental (Cossa et al., 2014; Dang et al., 2015a; Gaillard et al., 1986; Gavriil and Angelidis, 2006; Rigaud et al., 2013). Ce chapitre présente une étude comparative de deux zones côtières méditerranéennes : la rade de Toulon (une baie semi-fermée située dans le sud - est de la France, bassin occidental) et la baie de St-Georges (une baie ouverte située au nord de Beyrouth - Liban, bassin oriental) (Figure V-1) deux sites étudiés séparément lors des précédents chapitres. Les caractéristiques et le régime hydrodynamique de chacune des deux baies sont présentés dans le Tableau V-1. Comme décrit précédemment, chaque baie est soumise à des activités anthropiques différentes, qui contribuent à contaminer le milieu étudié en particulier par les ETMM. Ces deux baies sont affectées par les apports de deux rivières karstiques urbanisées : le Las (la petite rade de

CHAPITRE V – ÉTUDE COMPARATIVE DES DEUX SITES

Toulon) et la rivière Beyrouth (baie de St-Georges) (Figure V-1). Les caractéristiques des deux rivières (le Las et la rivière Beyrouth) sont présentées dans le Tableau V-2.

Tableau V-1: Description et caractéristiques de chaque site étudié : rade de Toulon et baie de St-Georges.

Rade de Toulon	Baie de St-Georges
Baie semi-fermée (~ 170 000 habitants)	Baie ouverte (~ 2 000 000 habitants)
Zone industrielle (industrie de type Seveso ¹)	Zone industrielle (tannerie, papeterie...)
Présence des ports civils et la 2 nd e base militaire navale française	Présence du port de Beyrouth (militaire et civil)
Présence des stations de traitement des eaux usées (STEU)	Absence de STEU
Pas de rejets des effluents industriels connus	Rejets d'effluents industriels non traités
Absence d'entrepôt de pétrole	Présence d'entrepôt de pétrole
Absence d'un dépotoir des déchets solide	Présence d'un dépotoir des déchets solides, récemment relocalisé
Courantologie : - Eau de Surface dirigée vers l'extérieur de la baie avec le vent Mistral - Entrées des eaux avec les vents d'est	Courantologie : Les eaux de surface vont du sud vers le nord et changent de direction en fonction des vents et de la pression atmosphérique
Echantillons collectés dans la zone militaire et devant l'exutoire de Las	Echantillons collectés devant le dépotoir et l'exutoire de la rivière Beyrouth

1. Site Seveso : sites industriels présentant des risques d'accidents majeurs selon la série de directives européennes imposées aux États membres de l'Union Européenne.

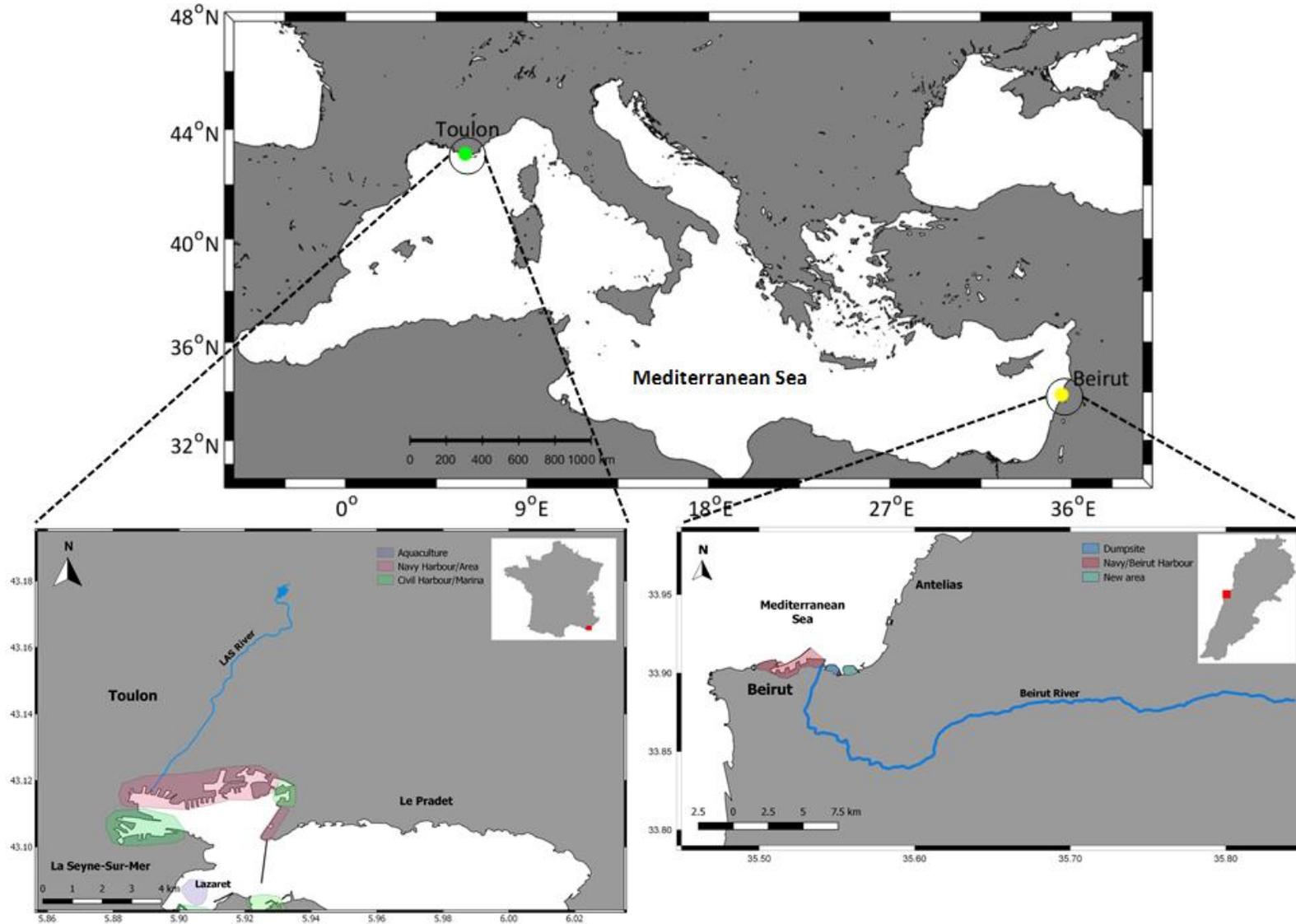


Figure V-1: Carte méditerranéenne montrant la localisation des deux sites étudiés : Baie de Toulon - France et Baie de St-Georges - Liban.

CHAPITRE V – ÉTUDE COMPARATIVE DES DEUX SITES

Tableau V-2: Quelques caractéristiques des deux rivières méditerranéennes étudiées : le Las et la rivière Beyrouth.

	Le Las	Rivière Beyrouth
Nature	Substrats et sources karstiques souterraines	Substrats et sources karstiques
Bassin versant	60 km ²	217 km ²
Longueur	9 km	42 km
Débit	0,14 m ³ s ⁻¹ - 29,14 m ³ s ⁻¹ corrélé avec des épisodes pluvieux et régulé par l'ouverture d'un barrage	0,2 - 104 m ³ s ⁻¹ , corrélé avec des épisodes pluvieux (selon la saison)
Minéralogie du bassin	Quartz, calcite, dolomite, clinocline, goethite et gypse	Quartz, calcite, dolomite, ankérite, gypse et goethite
Régime de l'écoulement d'eau	Une saison (s'écoule toute l'année) et régulée par le barrage	Deux saisons: sèche et humide
Régulation de l'écoulement	Canalisé aux derniers kilomètres et souterrain	Canalisé aux derniers kilomètres

L'étude comparative sera divisée en trois parties. Dans la première partie, nous comparons l'influence des différentes sources anthropiques connues et l'impact des rivières sur la contamination des sédiments superficiels et de la colonne d'eau. Dans un deuxième temps, nous comparerons l'origine et le comportement de la matière organique (le moteur des processus de la diagenèse précoce) dans ces deux sites méditerranéens. Enfin, dans la troisième partie, les différences de comportement des réactions diagénétiques (la minéralisation de la MO et les réactions de réduction des (oxy)hydroxydes de Mn et de Fe), ainsi que l'influence des processus diagénétiques sur la répartition des ETMM entre les sédiments et les eaux interstitielles seront comparées.

V.2. Caractéristiques et comportement de la matière organique dans les sédiments et les eaux

La dégradation de la matière organique dans les sédiments est la force motrice de la libération des nutriments et des éléments traces des sédiments vers les eaux de surface. Ainsi elle influence les cycles biogéochimiques de ces éléments dans les milieux aquatiques (Canavan et al., 2006). La disponibilité du carbone organique est essentielle pour soutenir la force motrice de la diagenèse précoce (Rullkötter, 2006). Dans cette section, nous allons comparer la nature de la matière organique et ses sources dans les deux sites qui sont la rade de Toulon et la baie de St-Georges.

V.2.1. Identification et évolution des composants PARAFAC

En utilisant la spectroscopie de fluorescence 3D, il a été extrait des composants fluorescents indépendants à l'aide du traitement statistiques CP/PARAFAC et ainsi distinguer des comportements différents pour la MO pour chacun des sites. La superposition de la position spectroscopique du pic principal et de son épaulement pour chaque composant basé sur le couple maximum d'excitation/émission de fluorescence de tous les échantillons est superposé au schéma proposé par Chen et al. (2003) (Figure V-2). Tous les échantillons étudiés présentent deux composants similaires. Le 1^{er} composant est de type humique - marin (pic M, Ex/Em = 315 - 320/390 - 395 nm) (Figure V-2) et le 2^{ème} composant est de type humique - terrestre (pic C, Ex/Em = 325 - 350/445 - 470 nm) (Figure V-2). Un composant de type humique - terrestre ayant une origine microbienne (pic G) est également observé le long du transect marin dans la baie de St-Georges et au LAS1 et LAS2 de la rade de Toulon. Selon Stedmon and Markager (2005b), ce fluorophore se trouverait dans les eaux usées et les bassins agricoles. La détermination des types de fluorophores de cette étude fait ressortir un manque de détail dans les zones décrites dans le schéma proposé par Chen et al. (2003). Pour cela, une petite modification de schéma peut être proposée en se basant sur la littérature (Coble, 1996; Fellman et al., 2010; Murphy et al., 2011, 2008; Stedmon et al., 2003; Stedmon and Markager, 2005a). Cette modification consiste à ajouter une zone de transition protéine – substance humique entre Em = 380 nm et Em = 410 nm (Figure V-3, région II - a).

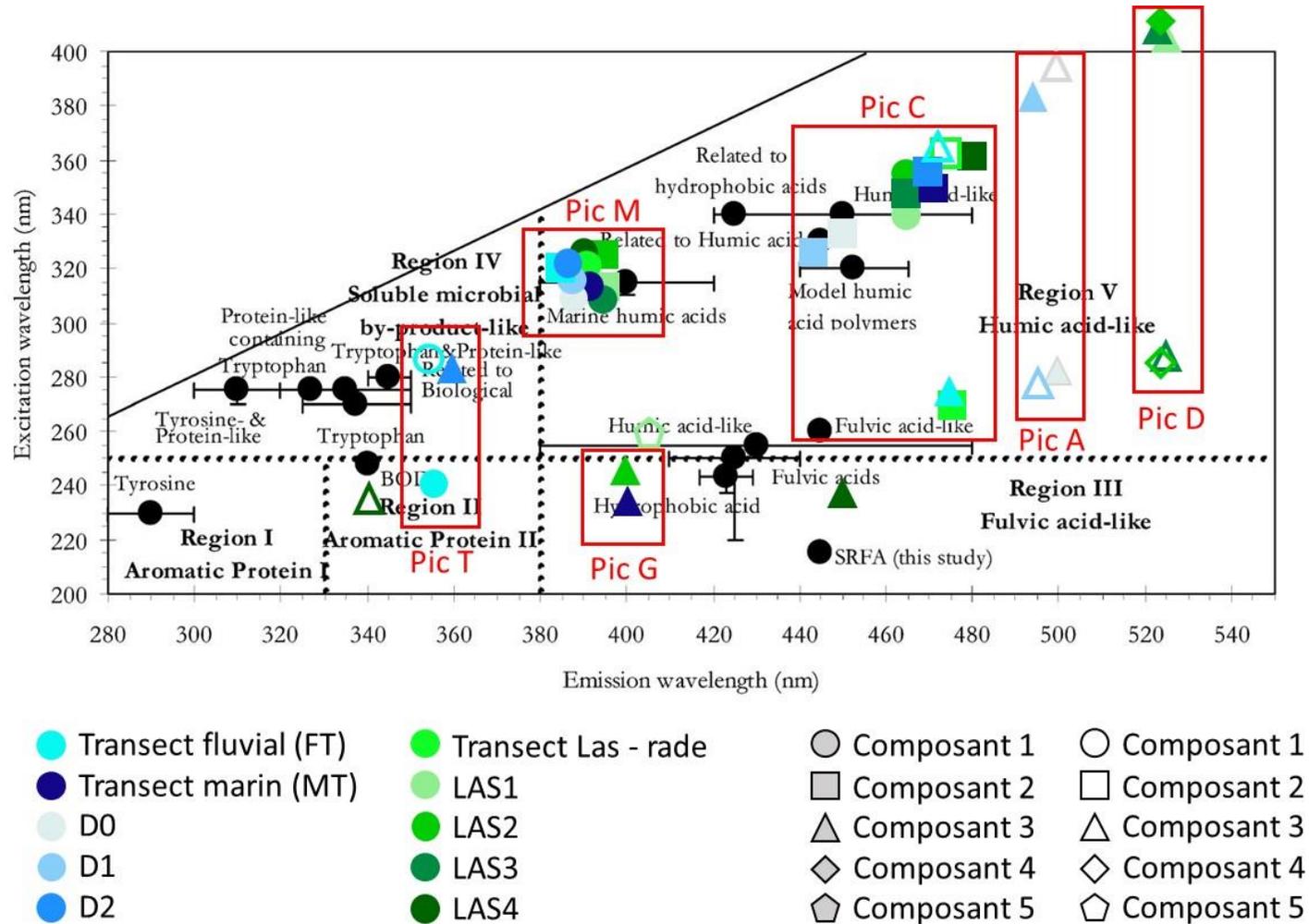


Figure V-2: Emplacement des pics EEM (points noirs) sur la base des rapports de la littérature et de la longueur d'onde d'excitation et d'émission définie de manière opérationnelle avec des frontières (lignes pointillées) pour cinq régions EEM selon Chen et al. (2003). Superposition des pics de fluorescence maximale (forme pleine) - épaulement (forme vide) dans les eaux de colonne, les eaux interstitielles, les sédiments superficiels et les carottes sédimentaires de la rade de Toulon (vert) et de la baie de St-Georges (bleu).

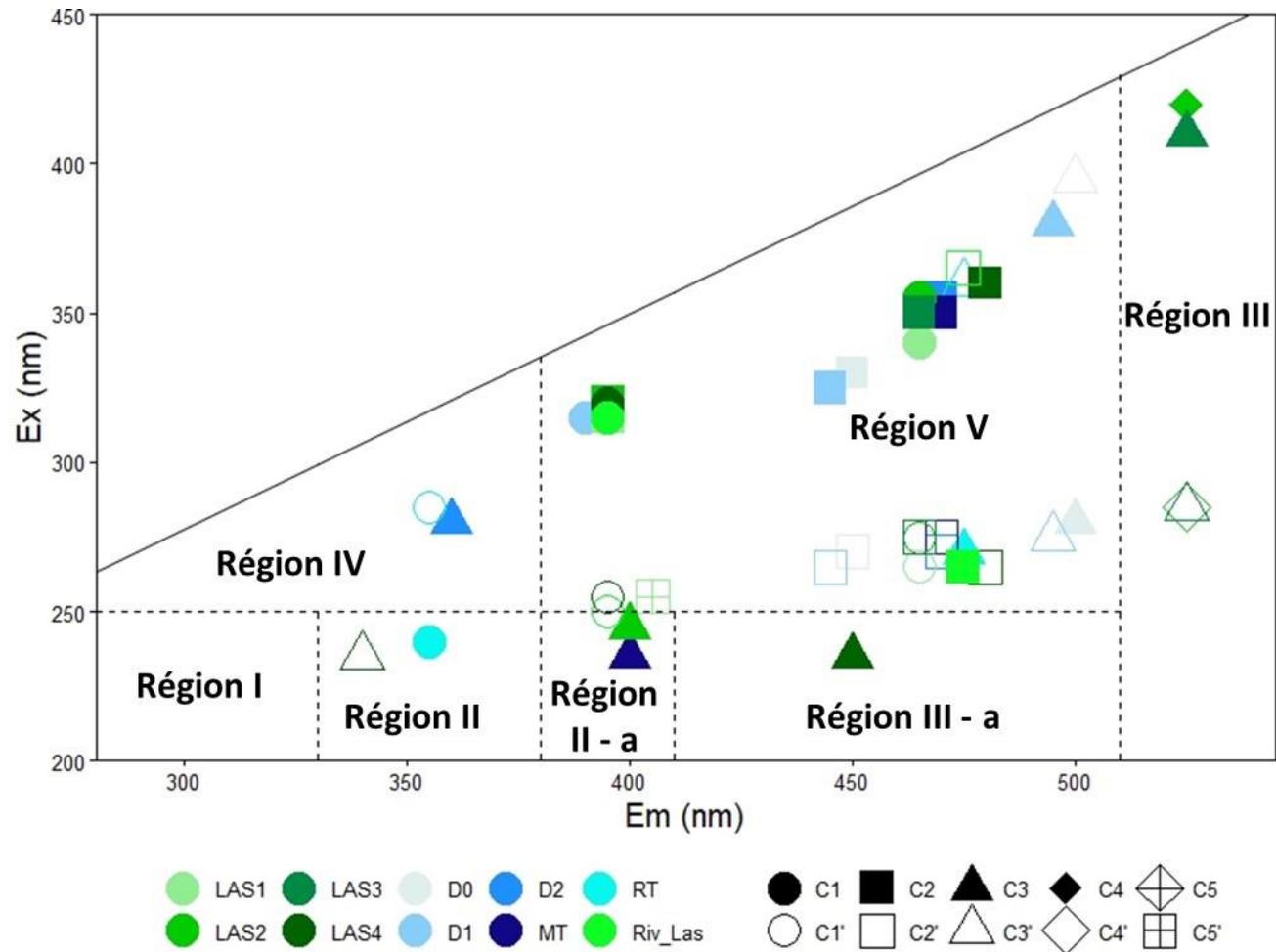


Figure V-3: Emplacement des pics EEM sur la base des rapports de la littérature et de la longueur d'onde d'excitation et d'émission définie de manière opérationnelle frontières (lignes pointillées) pour cinq régions EEM selon Chen et al. (2003). Ainsi que la superposition des pics de fluorescence maximale (forme pleine) - épaulement (forme vide) dans les eaux de colonne, les eaux interstitielles, les sédiments superficiels et les carottes sédimentaires de la rade de Toulon (vert) et de la baie de St-Georges (bleu).

Une deuxième modification est de considérer qu'au-delà de $E_m = 510$ nm, il y a une région de fluorophores de type « humic-fulvic-like » terrestre Figure V-3, région III et que la région de $E_m = 410$ nm à $E_m = 510$ nm et $E_x < 250$ nm est une zone de transition humique - fulvique (Figure V-3, région III - a).

Afin de simplifier la comparaison de la contribution des composants après la décomposition CP/PARAFAC, nous désignerons le premier composant commun (humique-marin) par « pic M_1 » et le second composant commun (humique-terrestre) par « pic C_2 » afin de décrire l'évolution de la matière organique fluorescente et sa qualité dans les sédiments. Les profils des rapports de contribution M_1/C_2 dans les sédiments extraits et les eaux interstitielles des deux sites sont présentés Figure V-4. Dans la baie de St-Georges (Figure V-4, D0, D1 et D2), le rapport M_1/C_2 dans les eaux interstitielles reste constant le long de la profondeur des sédiments, ce qui indique une MODF qui aurait la même composition relative. Alors que, dans la rade de Toulon (Figure V-4, LAS2, LAS3 et LAS4), le rapport M_1/C_2 dans les eaux interstitielles montre un pic à - 8 cm qui n'existe pas pour les stations dans la baie de St-Georges. Ce pic indique la présence d'une matière organique dérivée d'une source plus autochtone (origine biologique ou bactérienne aquatique) influencée par l'activité diagénétique discutée dans le chapitre IV. L'augmentation du ratio M_1/C_2 en surface dans les eaux interstitielles de la rade de Toulon indique un processus diagénétique intense qui n'apparaît pas dans les EI de la Baie de St-Georges.

De plus, le rapport M_1/C_2 dans les sédiments extraits (Figure V-4, courbe rouges et oranges) montre que les matières organiques extraites des sédiments étudiés sont plus enrichies en composants de type humique marin que les eaux interstitielles et ce quel que soit le site. En ce qui concerne les MOE, le comportement semble similaire sur les deux sites avec une tendance de diminution du rapport M_1/C_2 avec la profondeur pour certains profils, indiquant une perte du caractère M_1 . Ceci peut être dû à la consommation de M_1 avec la profondeur ou une moindre production de M_1 , le rapport seul ne permettant pas de le dire. Si la diagenèse est guidée par le cycle de la matière organique, alors la différence de propriétés spectroscopiques de la MO indique qu'un état de diagenèse différent est observé entre la rade de Toulon et la baie de St-Georges.

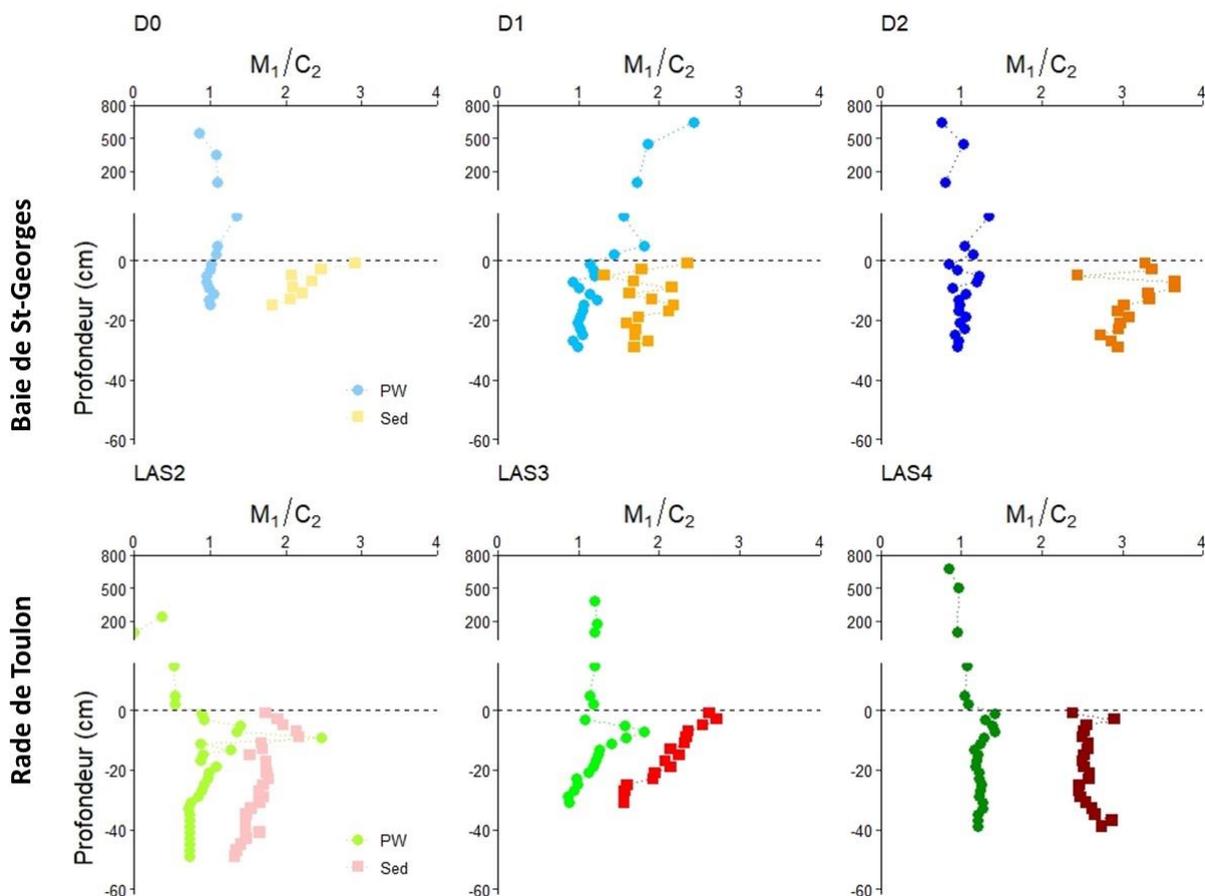


Figure V-4: Répartition du rapport M/C des composants CP/PARAFAC selon sur la profondeur dans la colonne d'eau, les eaux interstitielles et les sédiments extraits dans les deux sites étudiés: la baie de St-Georges (les eaux en bleu et les sédiments en orange) et la baie de Toulon (les eaux en vert et les sédiments extraits en rouge)

V.2.2. Comparaison SUVA₂₅₄ et HIX des deux sites

L'indice SUVA₂₅₄ est un indicateur du niveau d'aromaticité de la matière organique dissoute (MOD). Les eaux de surface de la Baie de St-Georges présentent une valeur plus basse (< 5) que celle de la Rade de Toulon (> 5), avec une plus grande variabilité pour la rade de Toulon. Les eaux de surface du LAS3 possèdent une MO ayant le caractère le plus aromatique dans la rade de Toulon. Pour les eaux interstitielles, les valeurs de SUVA₂₅₄ sont dans le même domaine (1 à 5) pour les deux sites, à l'exception de la station D2 dont les valeurs sont plus fortes (> 5) et très variables. Dans les EI de la rade de Toulon, le SUVA₂₅₄ présente une décroissance entre la surface et - 8 cm alors contrairement à la la Baie de St-Georges, indiquant une perte de caractère aromatique de la MOD dans la rade de Toulon, mais pas dans la baie de St-Georges. Dans cette dernière, le caractère aromatique de la MODF dans les EI augmente en s'éloignant de la côte vers l'extérieur de la baie (Figure V-5, A). En revanche, le

caractère aromatique de la MODF varie peu en s'éloignant de l'estuaire de la rivière Las (Figure V-5, C).

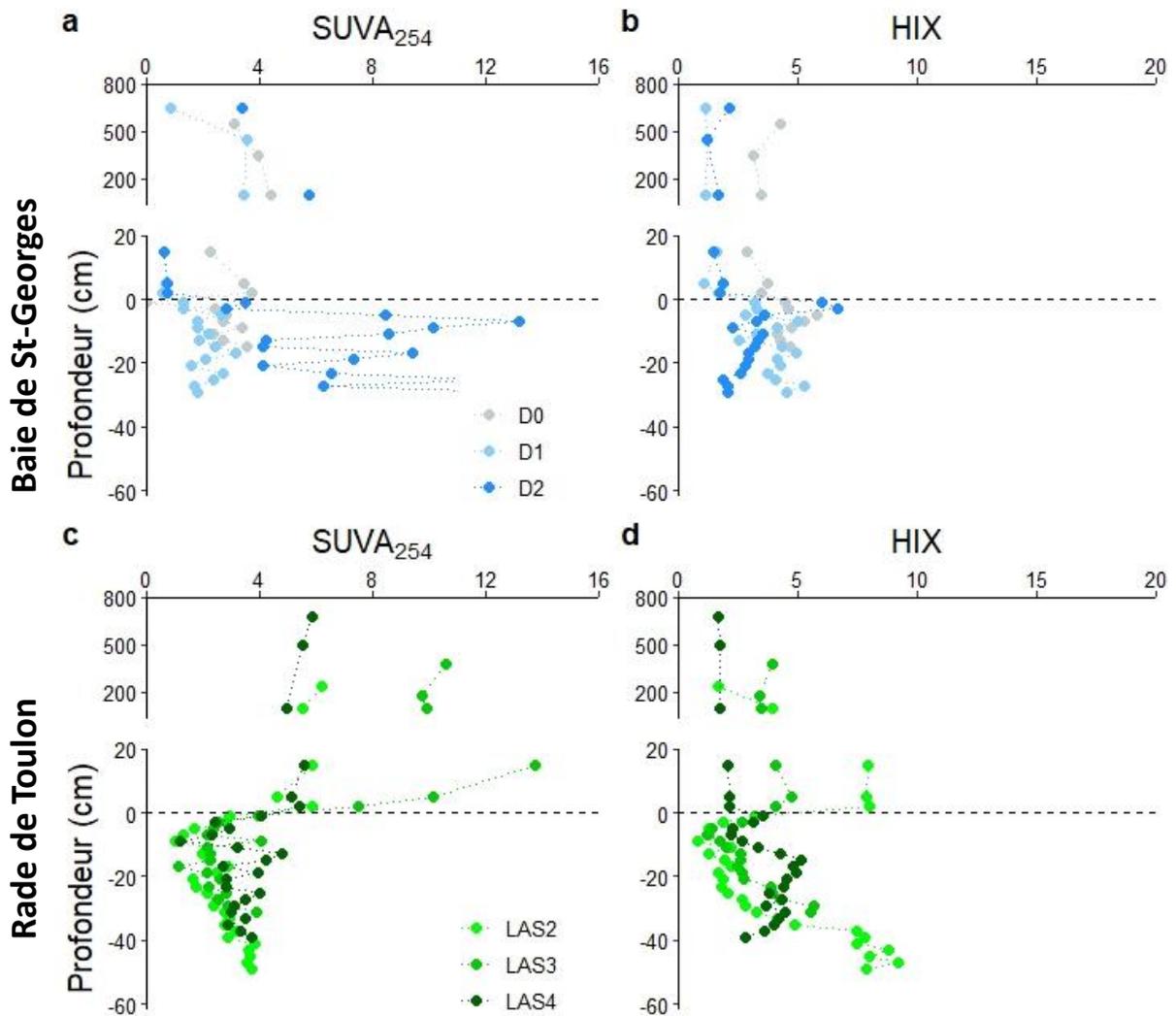


Figure V-5: SUVA₂₅₄ et indice HIX dans les eaux interstitielles de la baie de St-Georges (en bleu) et de la rade de Toulon (en vert).

L'indice d'humification (HIX) révèle le degré d'humification de la MO (Zsolnay et al., 1998; Huguet et al., 2009). Les valeurs de HIX sont similaires (< 10) pour les deux sites en ce qui concerne les colonnes d'eau. Dans les deux cas, les valeurs de HIX proches de la côte (D0 et LAS2) sont plus élevées que les autres, pouvant faire penser à un apport de MO aromatique terrestre. Dans les profils sédimentaires, les valeurs de HIX restent dans le même domaine de valeurs tout le long du profil pour la Baie de St-Georges alors que dans le cas de la rade de Toulon on observe une augmentation avec la profondeur à partir de - 20 cm (Figure V-5). Les valeurs de l'indice HIX dans les couches profondes sont plus élevées dans la rade de Toulon que dans la baie de St-Georges. La valeur de l'indice HIX indique que la MO a un caractère

fortement humifié (> 16) (Huguet et al., 2009) dans les couches profondes de la rade de Toulon, en particulier au point LAS2. Plus en détail, pour les profils de HIX des EI, un léger pic au niveau des couches superficielles dans la baie de St-Georges (D1 et D2) est détecté. Ces évolutions indiquent que la MOD, dans les sédiments superficiels de la baie de St-Georges et dans les couches profondes de la rade de Toulon, présente un caractère plus humifié (Huguet et al., 2009).

Le comportement de la matière organique dans les sédiments diffère entre la baie de St-Georges et la rade de Toulon. Cela pourrait être dû à la nature de l'apport annuel comme le montre les différences de qualité de la MO, mais il faut approfondir les recherches pour comprendre ce que peut induire une telle différence des apports, en particulier en ce qui concerne la biodiversité microbienne. De nombreuses hypothèses pourraient être étudiées en perspective telles que la relation entre la matière organique et les métaux traces (ex : par mesure de la capacité complexante par quenching de fluorescence ou électrochimie), la relation entre indice spectroscopique et labilité (ex : mesure de croissance bactérienne) ou le lien entre la production de la matière organique et la MODF (ex : par spectroscopie de masse à haute résolution).

V.3. Rivières, eaux côtières et sédiments

Les petits systèmes fluviaux sont affectés par plusieurs activités anthropiques et leurs apports constituent par la suite, une source de contamination des sédiments et des eaux de mer (Nicolau et al., 2012). Les rivières Las et Beyrouth se caractérisent par des bassins karstiques présentant des compositions minéralogiques similaires (Tableau V-2). Les activités anthropiques affectant les deux rivières sont légèrement différentes. La rivière Beyrouth est touchée par différentes sources de pollution telles que les tanneries, les industries pétrolières qui rejettent leurs effluents sans traitement directement dans la rivière. Quant au Las, il est touché directement et indirectement par les sources souterraines qui alimentent le barrage, par les effluents des activités industrielles, par le rejet de déchets solides et d'eaux usées. Par ailleurs, il possède un bassin versant relativement bien entretenu et surveillé.

Le quartz, la calcite et la dolomite sont prédominants dans tous les sédiments superficiels étudiés. Pour chaque site, le pourcentage des tailles granulométriques a été décrit (section

III.1.1.1, baie de St- Georges et section IV.1.1.1, rade de Toulon). Dans cette partie et afin de proposer une étude comparative, un rapport de taille granulométrique simplifié (particules grossières et fines), défini par le rapport du % en nombre des grains de taille > 200 µm sur le % en nombre de ceux de taille < 200 µm, a été calculé (Figure V-6). Ce rapport montre que les sédiments des rivières sont plus riches en fractions grossières (Figure V-6). Pour les deux rivières, la fraction grossière des sédiments prédomine dans le domaine fluvial, tandis que la fraction fine est prédominante dans la zone de mélange de l'estuaire.

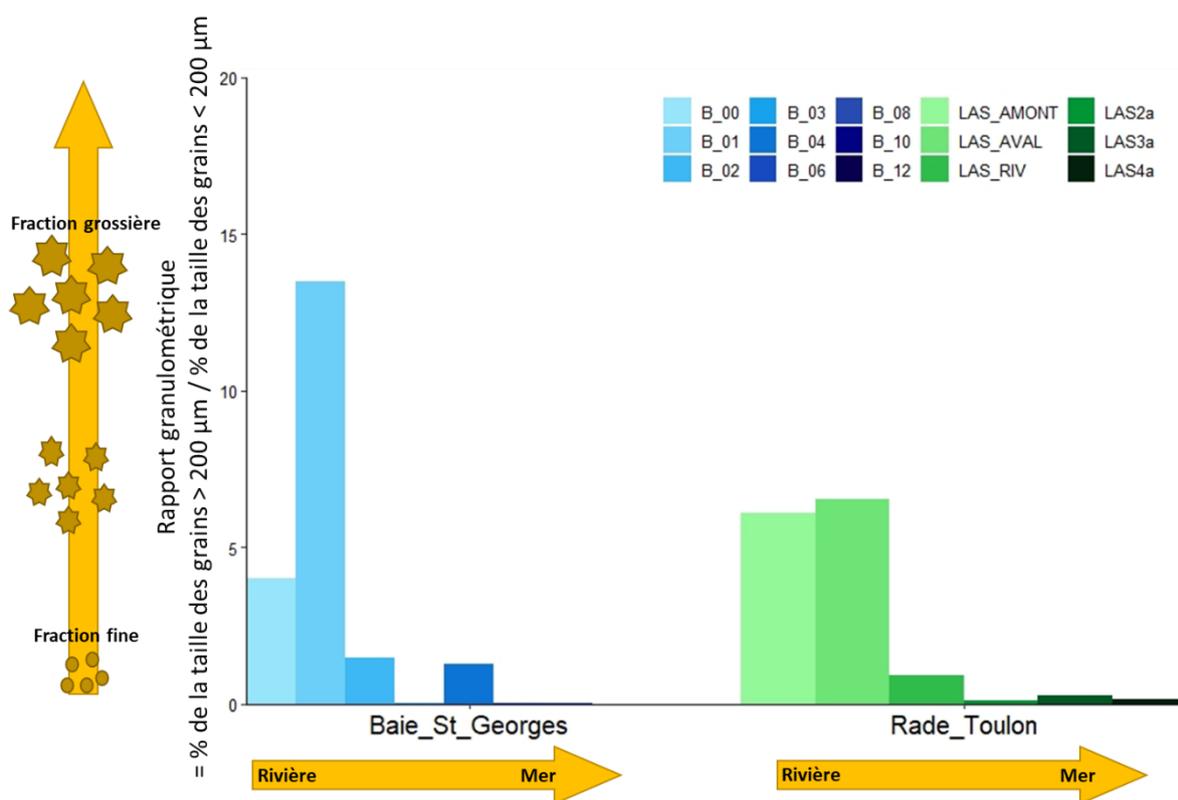


Figure V-6: Rapport granulométrique (% de la taille des grains > 200 µm / % de la taille des grains < 200 µm) des sédiments superficiels le long des rivières (le Las et la rivière Beyrouth) et dans les deux baies (rade de Toulon et baie de St-Georges). La couleur va de plus en plus sombre de la rivière (plus clair) vers la baie (plus sombre).

Cependant, la rivière Beyrouth montre trois stations singulières. La première à B_01 où le pourcentage de la fraction grossière est très élevé. Cette station a été collectée dans un endroit rempli de remblais bloquant le débit d'eau. La seconde est B_03 où le pourcentage de la fraction fine est très élevé. Cette station est localisée dans la partie canalisée de la rivière et à proximité d'une industrie de cloisons sèches (plaques de plâtre). La troisième est à B_04, cette station est située directement en face de l'exutoire et est impactée par des travaux routiers et la relocalisation des déchets solides du dépotoir. La rivière Beyrouth présente un rapport de tailles de grains inférieur à ce qui est observé au Las à l'exception de B_01. La rivière

Beyrouth est généralement enrichie en fraction fine par rapport au Las. Pour les deux rivières, sauf en B_04, on observe un enlèvement lié à une sédimentation des particules grossières, tandis que les particules fines sont transportées plus loin. Les deux sites se comportent de manière similaire de ce point de vue. En général, dans les deux sites, le tri granulométrique lié au courant est observé : les particules les plus grossières prédominent le long de la rivière et près de l'exutoire puis les particules fines sont majoritaires dans les baies.

Les teneurs moyennes en éléments traces (Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Co, As) dans les sédiments fluviaux superficiels le long des transects sont présentées Figure V-7, a et b, respectivement, pour les deux sites d'études. Dans les sédiments fluviaux, la teneur en Pb et Cu est plus importante pour le Las (Figure V-7, a - histogramme vert clair). Tandis que pour Cr, Ni, Co et As, la teneur est plus importante dans les sédiments de la rivière Beyrouth (Figure V-7, a - histogramme bleu clair). Or et d'après le calcul des FE et la discussion dans les chapitres III et IV, les sédiments de la rivière Beyrouth montrent une contamination en Cu à B_03 et en Ag (non présenté dans le graphe). Cette contamination peut être considérée comme une pollution typique de rejet des eaux usées et des effluents industriels (Qian et al., 2015). Les sédiments de Las montrent une contamination en Cu et en Pb. Cela peut être dû au trafic automobile et à la viticulture de la région comme cela a été observé à Dragon Ear - Croatie (Kljaković-Gašpić et al., 2009).

Dans la zone transect marin, les teneurs moyennes en ETMM dans les sédiments superficiels dans la rade de Toulon et la baie de St-Georges sont présentées dans la Figure V-7, b. Comme observé pour la zone fluviale, les sédiments superficiels de la rade de Toulon présentent des teneurs élevées en Pb, Cu, Hg et des faibles teneurs en Ni et Cr comparées à la baie de St-Georges. Contrairement aux comportements observés le long des sédiments des rivières, les teneurs d'As et de Co sont plus élevées dans les sédiments superficiels de la rade de Toulon que dans la baie de St-Georges. En outre, les teneurs en ETMM dans les sédiments marins de la baie de St-Georges sont élevées comparées à celles de la partie fluviale. De même, les teneurs en ETMM dans la rade de Toulon sont plus élevées que celles le long du Las, en particulier en ce qui concerne le Cu, le Pb, le Hg et l'As. Ce comportement observé dans les deux baies est probablement dû à la prédominance de la fraction fine dans les sédiments marins comme le confirme les concentrations normalisées à l'Al.

Les sédiments des deux rivières ont un impact différent sur les sédiments de la baie. Dans la rade de Toulon, les teneurs élevées en Cu, As, Hg et Pb dans les sédiments marins ne peuvent pas être expliquées par les apports du Las indiquant qu'ils proviennent probablement aussi d'une autre source. Il s'avère que les sédiments de la rade de Toulon, si l'on tient compte du fond géochimique, sont contaminés en Cu (FE > 15), Pb (FE > 10), Hg (FE > 90) et As (FE > 2, enrichissement modéré) et dans une zone où une forte contamination a déjà été mesurées (Dang, 2014; Tessier, 2012). Cette situation peut expliquer un mélange de deux sources de contamination : une source de contamination provenant du Las (Cd) et l'autre des sédiments de la rade eux même (Pb, Hg et Cu : contamination historique). Dans la baie de St-Georges, les sédiments présentent une contamination modérée en Cu et en Pb ($2 < FE < 5$) qui peut être une conséquence des activités anthropiques aux alentours de la baie, de rejet des effluents industriels directement dans la baie ou de la rivière Beyrouth. Cette dernière contribue à un dépôt rapide des sédiments contaminés du lit de la rivière dans la mer vers le large comme mis en évidence dans la section III.1.2.2.1 présentant une signature similaire.

Finalement, la contribution du Las à la contamination sédimentaire de la rade n'est pas marquante, tandis que la rivière Beyrouth contribue probablement à la pollution de la baie de St-Georges (Figure V-7). Les teneurs dans la rade de Toulon sont élevées par rapport à celles observées dans la baie de St-Georges (d'au moins trois fois). La rade de Toulon présente un niveau de contamination plus important que la baie de St-Georges (selon FE) lié à la contamination historique, même pour les sédiments sous influence fluviale.

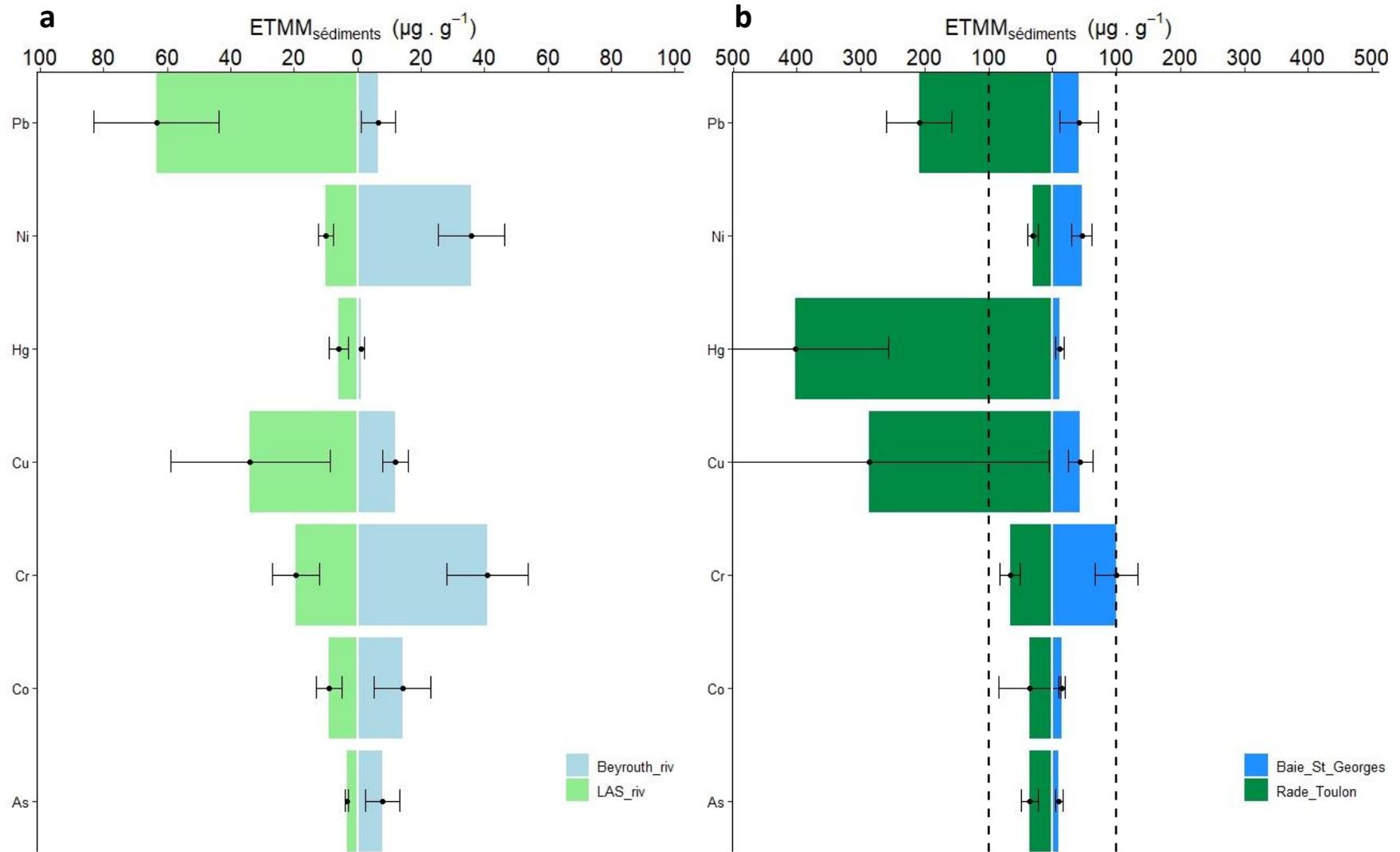


Figure V-7: Moyenne des teneurs des éléments traces dans les sédiments le long de la rivière (a) et du transect marin (b) dans les deux sites étudiés: la rade de Toulon (en vert) et la baie de St-Georges (en bleu). La teneur en Hg ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) est multipliée par 100. Les traits en pointillés délimitent l'échelle maximale des ETMM dans les sédiments fluviaux (graphe de gauche).

Les concentrations en ETMM dissous dans les eaux de surface de la rivière Beyrouth sont plus élevées que celles dans la baie à l'exception de l'As_D (Figure V-8). Alors qu'à Toulon, c'est l'inverse, les eaux de surface de la rade présentent des concentrations plus élevées que celles de Las (Figure V-8).

Une fois dans la zone côtière de la baie de St-Georges, les concentrations de Ni_D, Cr_D et Cu_D diminuent et atteignent ~ 27 nM, ~ 12 nM et ~ 11 nM, respectivement (Figure V-8, b). Alors que, les concentrations des éléments traces dissous dans la rade de Toulon sont du même ordre de grandeur que celles du Las, à l'exception du Pb_D (1,2 nM), du Cu_D (20 nM) et de l'As_D (22 nM). En comparant les eaux de surface des deux baies, les concentrations en Pb_D et As_D sont du même ordre. Pour les deux sites, les concentrations de Pb_D et de As_D observées sont proches des concentrations de Pb_D et As_D mesurées respectivement en mer Méditerranée (0,03 - 0,64 nM) (Cossa et al., 1993) et 26 nM (Froelich et al., 1985; Michel, 1993), respectivement. Alors que celles de Cu_D sont supérieures à celle observée en mer méditerranée (~ 2 nM) (Boyle et al., 1985). Les concentrations de Ni_D, Cr_D et Co_D dissous dans les eaux de surface sont plus élevées dans la baie St-Georges que dans la rade de Toulon, alors que, inversement, la concentration en Cu_D est plus élevée dans la rade Toulon. En termes d'apport, on a donc deux signatures bien différentes qui correspondent aux deux types de pression anthropiques sur le bassin versant : Cu pour le Las (agriculture et activité urbaine) et Ni, Co, Cr pour la rivière Beyrouth (activité industrielle : tanneries et dinanderie).

Par rapport au Las, les eaux de la rivière Beyrouth semblent être directement à l'origine de la contamination des eaux de la baie mais aussi des sédiments en particulier pour le Cr. Tandis que dans la rade de Toulon, la contamination historique des sédiments (Tessier, 2012) ne permet pas de souligner l'impact du Las, voire même contribue plus que l'apport fluvial à la contamination en Cu. Dans le cas du Pb, la contamination semble se faire plutôt par les sédiments (remise en suspension ou diffusion) ou par un apport particulaire atmosphérique, vu que les teneurs moyennes en Pb sont plus élevées dans la rade que le long du Las.

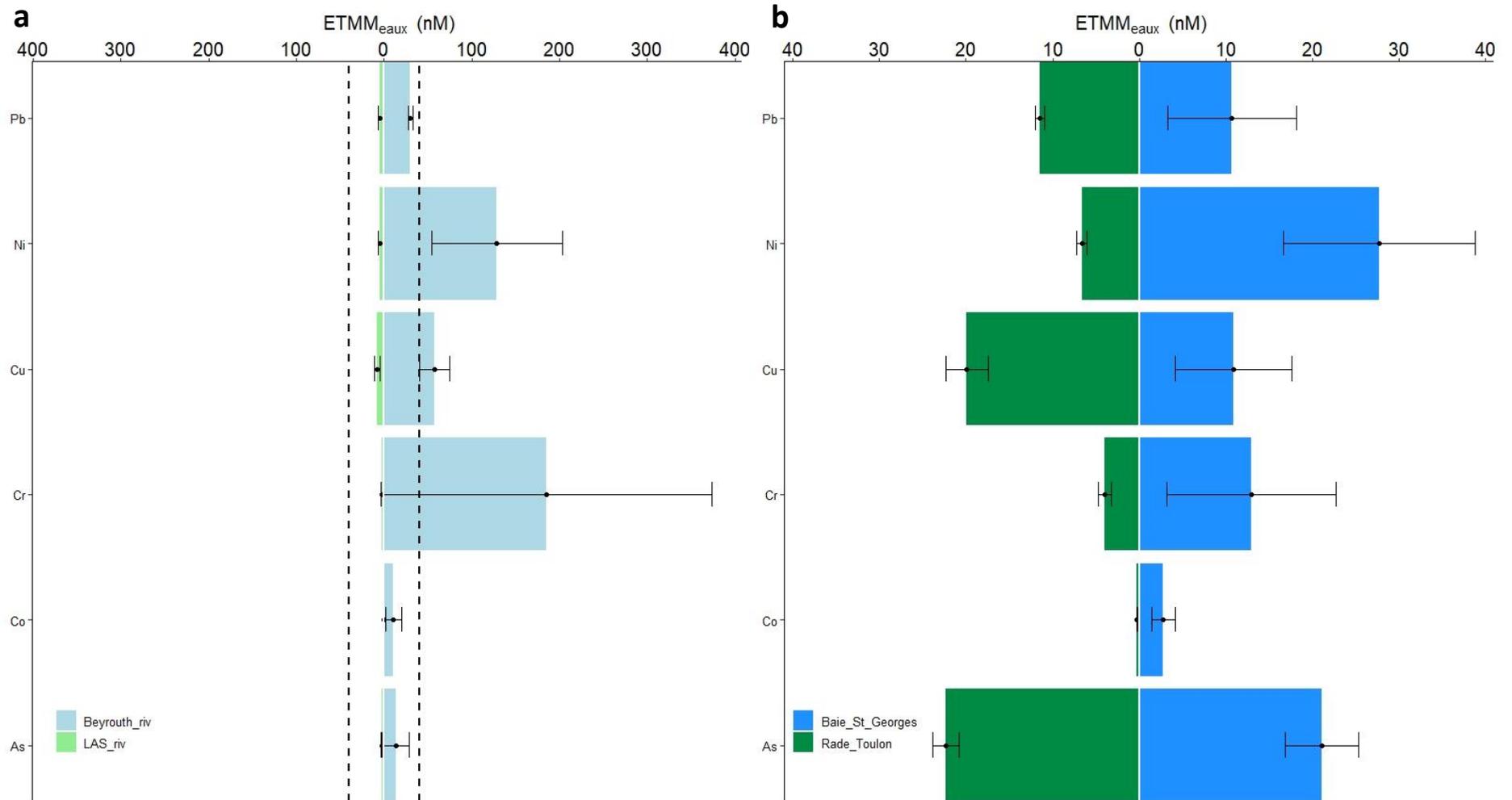


Figure V-8: Concentrations moyennes en élément traces dissous dans les eaux de surface le long des rivières (a) et le long du transect marin (b) dans la rade de Toulon (en vert) et la baie de St-Georges (en bleu). La concentration de Pb (nM) est multipliée par 10. Les traits en pointillés présentent l'échelle maximale des ETMM dissous dans les eaux marines.

V.4. Contamination des sédiments et réactions diagénétiques

V.4.1. Distribution des métaux traces

Dans cette section, nous tenterons de comparer les interactions/transferts entre les sédiments et les eaux interstitielles, en particulier le comportement des métaux traces dans les zones de réduction de Mn et de Fe. Pour cela, les moyennes des teneurs en ETMM aux différentes profondeurs sédimentaires de chaque site sont présentées dans la Figure V-9, pour Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Co et As. Un gradient croissant de concentrations en ETMM est observé de l'exutoire des deux rivières vers l'extérieur des deux baies quel que soit l'élément.

Les sédiments de la rade de Toulon présentent des teneurs élevées d'As, de Pb, de Cu et de Hg par rapport à la baie de St-Georges qui elle présente des teneurs plus élevées en Ni, Cr et Co (Figure V-9) en fonction de la profondeur dans les carottes sédimentaires. Ce comportement est similaire à celui observé dans les sédiments superficiels des deux rivières et dans les deux baies suggérant une signature des apports, et une contamination dans les couches profondes des sédiments à l'exception de Co. Les concentrations en ETMM dissous dans les eaux interstitielles révèlent des concentrations élevées en $As_D \sim Ni_D \sim Cr_D > Cu_D > Co_D > Pb_D$ dans la baie St-Georges et en $As_D \gg Ni_D \sim Cu_D > Pb_D \sim Cr_D > Co_D$ dans la rade de Toulon (Figure V-10). Les eaux interstitielles de Toulon sont considérablement plus riches en As_D . Les concentrations les plus élevées d' As_D (600 nM) ayant été détectées à la station LAS2.

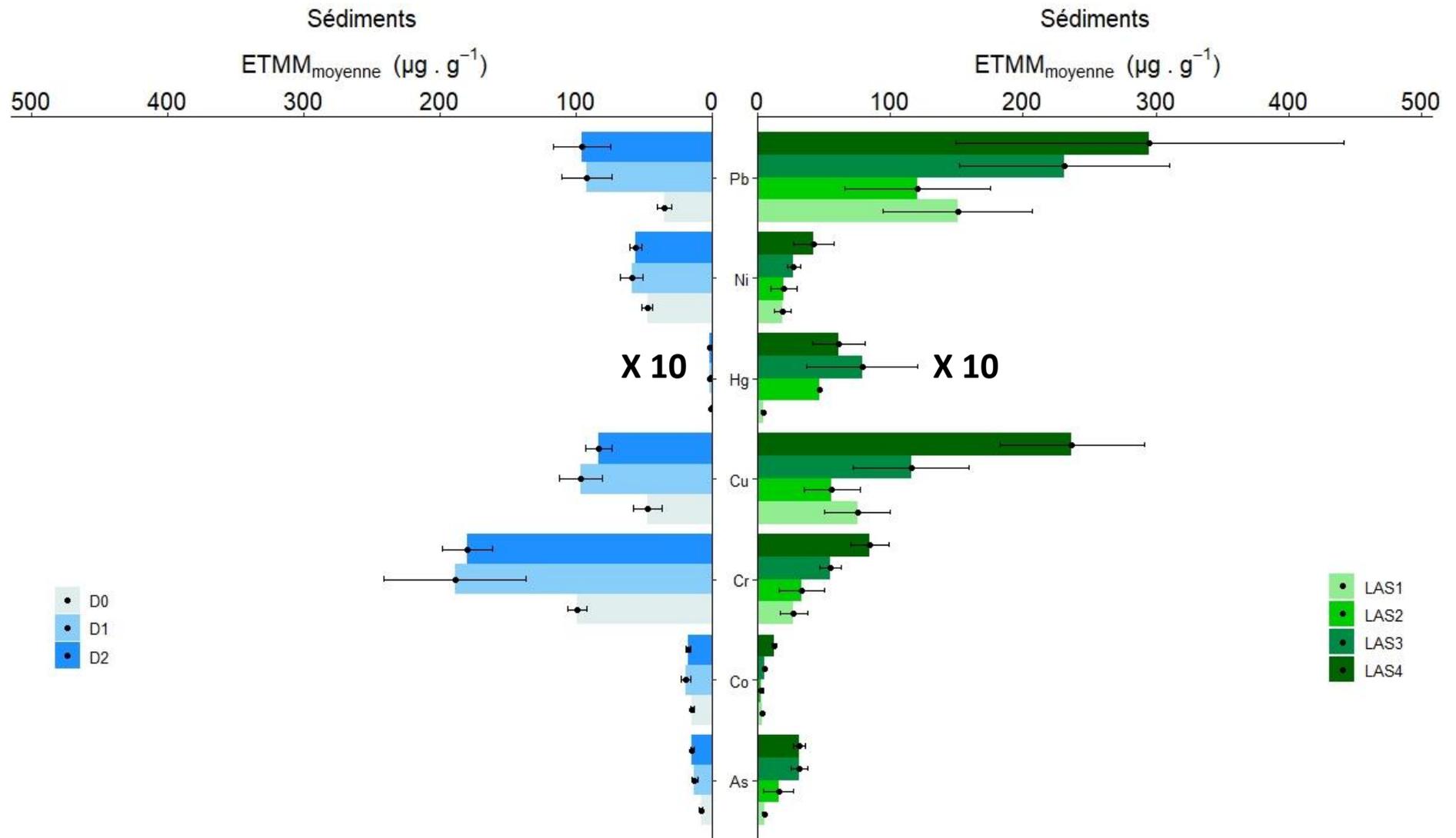


Figure V-9: Moyennes des teneurs de ETMM en relation avec la profondeur dans chacune des carottes sédimentaires collectées dans la rade de Toulon (vert) et la baie de St-Georges (bleu). La teneur en Hg ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) est multipliée par 10.

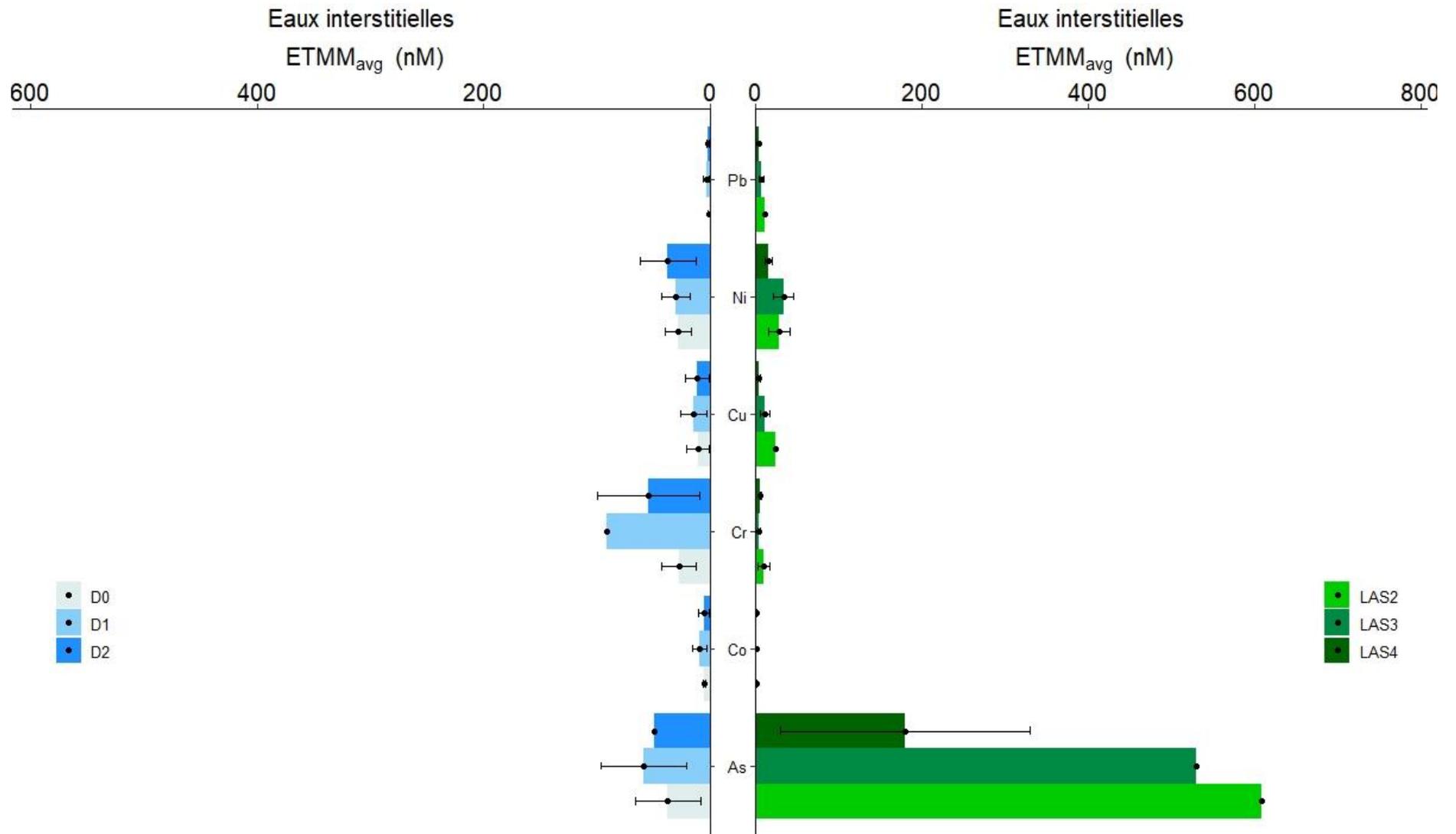


Figure V-10: Moyennes de la concentration en ETMM dissous dans les eaux interstitielles en relation avec la profondeur dans la rade de Toulon (vert) et la baie de St-Georges (bleu).

Après avoir collecté toutes les données, le carbone organique particulaire (COP), azote total (NT), soufre total (ST) et les éléments présentés dans cette étude (Ag, Cd, Pb, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Hg et As), une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée afin de réduire le nombre de variables et observer l'évolution des sites. Trois composantes principales (PC1, PC2 et PC3) expliquent respectivement 46,1 %, 26,3 % et 10,7 % de la variance du jeu de données (Figure V-11).

La projection de l'ACP dans un espace à trois axes (Figure V-11) montre trois groupes. Le premier groupe constitué des éléments, tels que Ni, Cr et Co, corrélé à des éléments terrigènes tels que Al et Fe (cercle bleu, Figure V-11, b) et rassemble les sédiments de la baie de St-Georges. Le second groupe est influencé par les éléments tels que l'As, l'Ag, le Hg, le Pb et le Cu (cercle vert, Figure V-11, b) et rassemble les sédiments de point LAS4 dans la rade de Toulon (cercle vert, Figure V-11, a). Le troisième groupe est quant à lui influencé par le Cd (cercle rouge, Figure V-11, b). Ce dernier groupe est en corrélation avec le POC et rassemble les sédiments des points LAS1, LAS2 et LAS3 (cercle rouge, Figure V-11, a).

L'ACP souligne le caractère spécifique des deux baies. Dans la baie de St-Georges les éléments sont principalement corrélés avec des éléments terrigènes, et pour la baie de St-Georges, un petit déplacement est observé des stations D0, D1, D2. Dans le cas de la rade de Toulon, celui-ci est fortement marqué avec un déplacement des stations LAS1, LAS2, LAS3 et LAS4, au fur et à mesure que les teneurs en éléments augmentent. Ces résultats confirment que les sédiments de la baie de St-Georges sont influencés par des apports terrigènes transportés par la rivière Beyrouth. Alors que, les sédiments de la rade de Toulon sont plus influencés par la contamination historique des sédiments. Cette ACP souligne aussi une différence d'enrichissement en ETMM dans les deux baies. La rade de Toulon est enrichie en Pb, Cu, Hg et As, reflétant l'impact de la 2^{ème} guerre mondiale et des activités portuaires (Dang et al., 2015a, 2014b; Tessier et al., 2011). LAS4 possède un comportement particulier lié aux ETMM, différents des trois autres stations de Toulon, suggérant une origine différente. De même, elle montre que le Las contribue de manière marquante à la pollution de la rade par le Cd. La baie de St-Georges est très peu enrichies en ETMM par rapport à la rade de Toulon, mais ces derniers proviennent probablement du continent (corrélation avec Al et Fe) associés à la fraction argileuse. Ceci renforce l'hypothèse que la rivière de Beyrouth contribue significativement à la contamination de la baie St Georges.

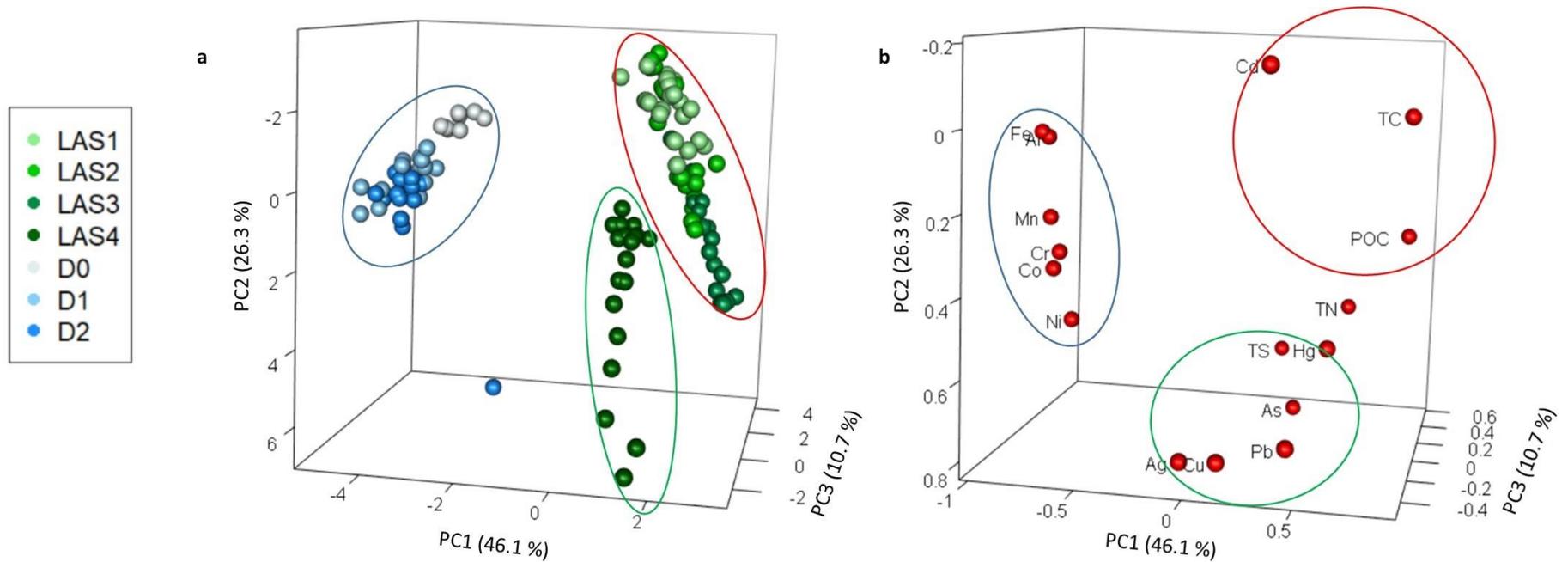


Figure V-11 : Représentation 3D des trois composantes principales obtenues par traitement ACP de l'ensemble de données pour (a) les échantillons de sédiments de la baie de St-Georges (en bleu) et de la rade de Toulon (en vert) et (b) les éléments. Le cercle bleu désigne les éléments marquant les sédiments de la baie de St-Georges (cercle bleu), le cercle rouge les éléments marquant les sédiments de la rade de Toulon et les éléments du cercle vert marquant la carotte sédimentaire LAS4.

V.5. Diagenèse précoce et métaux traces

Les profils des eaux interstitielles permettent de comprendre/suivre les processus chimiques associés à l'oxydation de la matière organique et le devenir des ETMM dans les sédiments (Froelich et al., 1979; Shaw et al., 1990). Dans cette partie, nous nous appliquerons à comparer les interactions entre les ETMM (As, Co et Pb) et les (oxy)hydroxydes Mn/Fe entre les sites de Toulon et de Beyrouth.

Pour cela, la Figure V-12 reprend les profils de COD, Fe et Mn dans les eaux de surface et dans les eaux interstitielles pour les sites de Beyrouth (ligne 1, points bleus) et de Toulon (ligne 2, points verts). Pour le COD, les valeurs dans les eaux de surface sont comparables entre LAS1, LAS2, LAS3 et D0, tandis que pour D1 et D2, des valeurs nettement plus grandes sont observées ~ 10 et $\sim 20 \text{ mg}_C \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement. Dans les eaux interstitielles, une augmentation de COD avec la profondeur est observée pour les deux sites avec un pic bien marqué à - 8 cm pour tous les points à Toulon. Ce pic est également observé pour D0 mais pas pour D1 et D2. Pour le Fe, les valeurs de la colonne d'eau sont homogènes et proche de $\sim 20 - 60 \text{ nM}$ pour les deux sites. Pour les eaux interstitielles, les profils de Fe_D présentent un léger maximum à l'interface eau-sédiment pour D0 et D2 et un maximum de $20 \text{ }\mu\text{M}$ à - 9 cm pour D1 dans la baie de St-Georges. Dans la rade de Toulon, un maximum de Fe_D apparaît à l'interface eau-sédiment pour les trois profils LAS2, LAS3 et LAS4. La libération de Fe_D est plus intense au LAS4 ($\sim 80 \text{ }\mu\text{M}$) par rapport à toutes les autres stations de deux sites. Pour le Mn_D , la colonne d'eau présente une valeur très faible puis une concentration non négligeable à quelques centimètres du fond (10 à 500 nM) pour les deux sites. Pour les EI dans la baie de St-Georges, un maximum de Mn_D est observé dès les premiers centimètres, pouvant atteindre des valeurs de $6 \text{ }\mu\text{M}$. Dans la rade de Toulon, il est également observé un pic dès les premiers centimètres, moins intense (~ 1 à $3 \text{ }\mu\text{M}$), et des pics secondaires plus en profondeur - 10 cm (LAS4) ou - 20 cm (LAS2). La libération de Mn^{2+} et de Fe^{2+} se produit à l'interface sédiment-eau ou à une profondeur de - 8 cm pour les deux sites (Figure V-12). Les réactions de réduction des (oxy)hydroxydes de Mn et de Fe, réactions primaires de la séquence diagénétique, ont lieu dans les 1^{ères} couches superficielles des deux sites et le Fe^{2+} est libéré en même temps que le Mn^{2+} aux stations LAS2, LAS3, D1 et D2

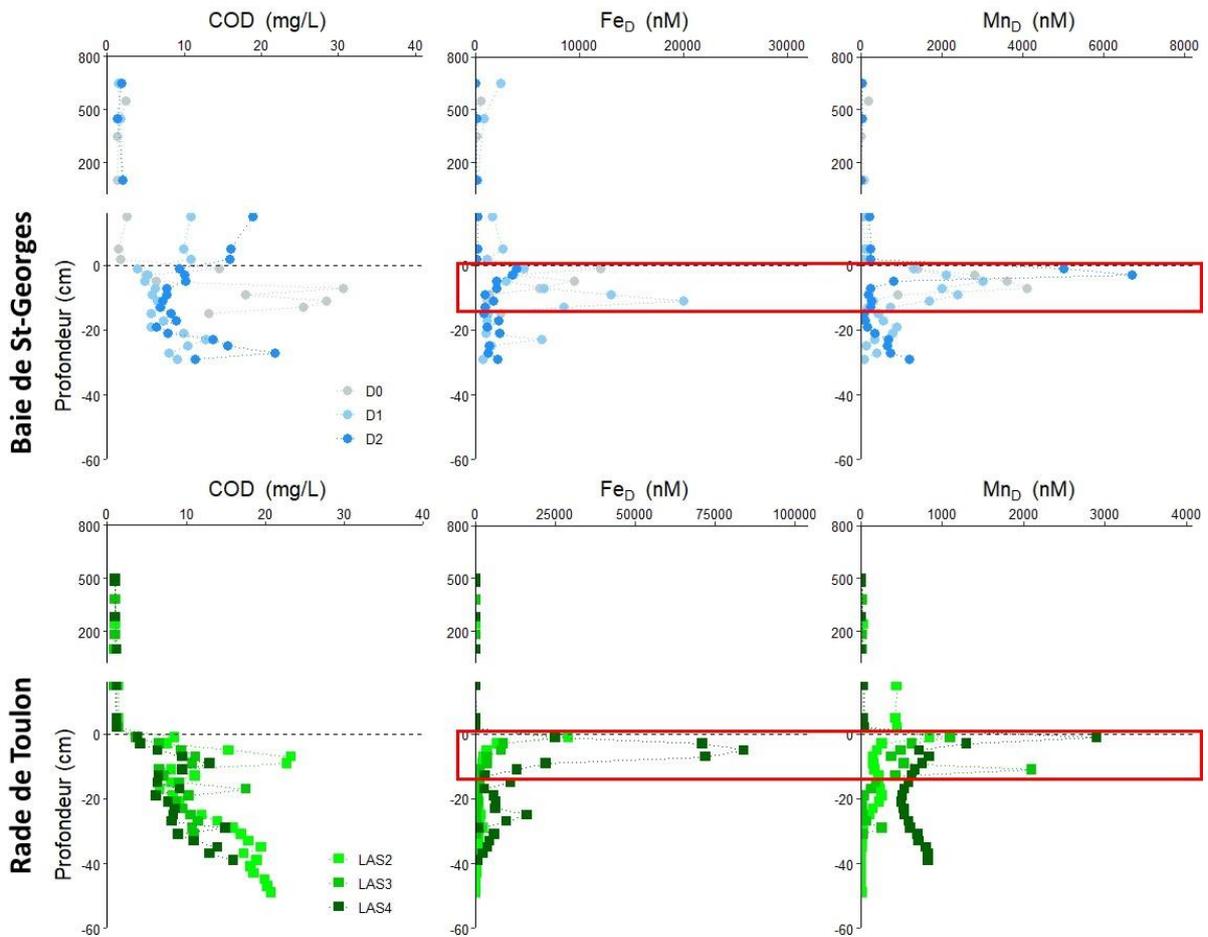


Figure V-12: Profils DOC, Fe (II) et Mn (II) dissous dans les eaux interstitielles en profondeur dans les deux sites étudiés : Baie St-Georges (en bleu) et rade de Toulon (en vert).

Par contre, l'intensité de la réaction de réduction de Fe est plus intense sur le site de Toulon que sur celui de Beyrouth et inversement pour la réduction de Mn. Dans les deux sites, la diagenèse précoce s'installe dès les premiers centimètres, mais la différence d'amplitude entre Mn et Fe peut indiquer que les processus sont légèrement différents. Ceci est probablement lié à une différence de qualité des apports de matière organique mis en évidence en début de chapitre et qui peut aussi induire une différence de communauté bactérienne. Les processus diagénétiques influencent la spéciation des ETMM qui sont associés aux différentes phases porteuses. Afin de voir si la légère différence entre les deux sites impacte la chimie des ETMM, les profils de concentrations de As_D, Co_D et Pb_D dans les deux sites sont comparés (Figure V-13). Dans la baie de St-Georges, la libération d'As_D, de Co_D et de Pb_D a lieu durant la réduction des (oxy)hydroxydes de Mn/Fe (Figure V-13, ligne 1, points bleus), comme indiqué dans la section III.2.

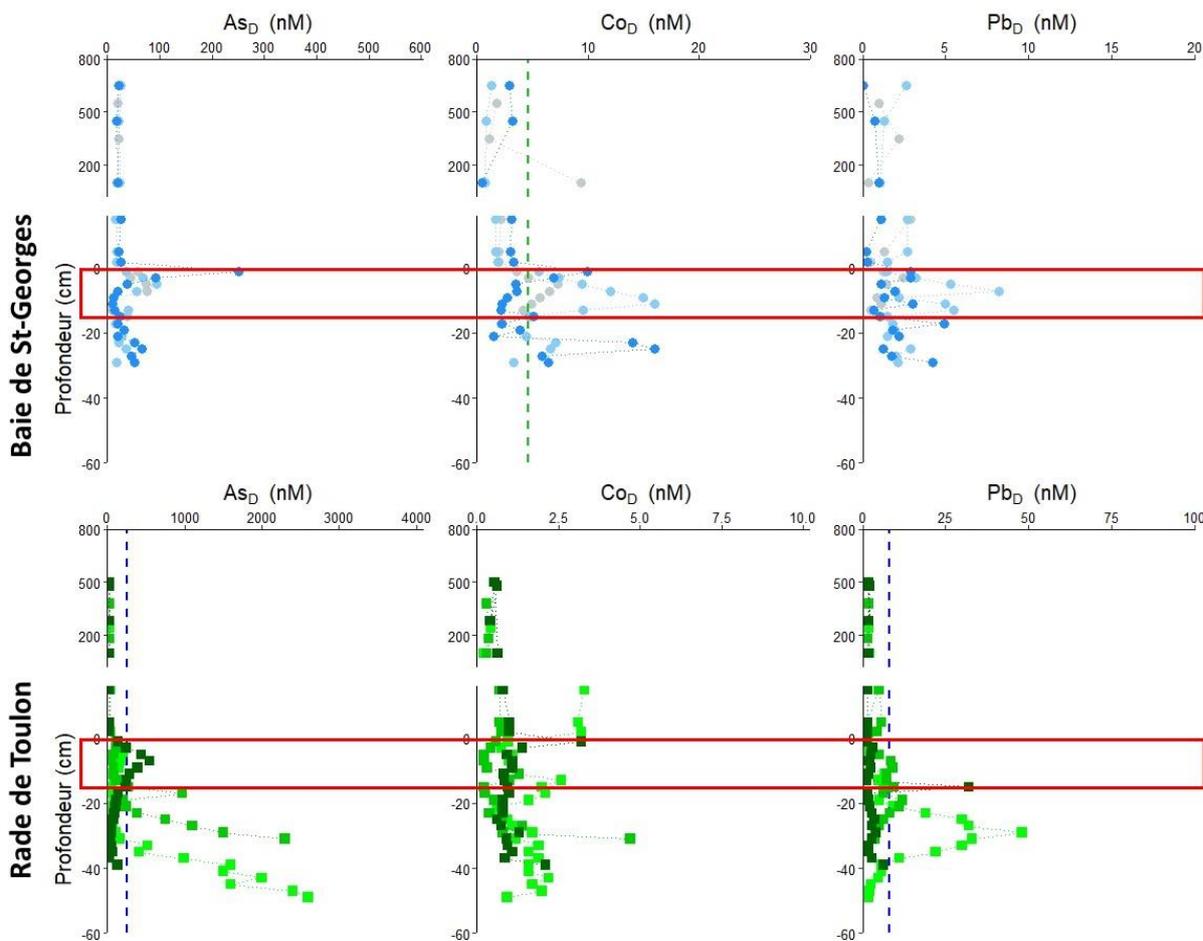


Figure V-13: Profils dissous de As, Co et Pb dans les eaux interstitielles le long de la profondeur dans les deux sites étudiés : Baie St-Georges (en bleu) et rade de Toulon (en vert). Les traits en pointillés représentent la concentration en ETMM dissous maximale dans la baie de St-Georges (bleu) ou la rade de Toulon (vert).

Dans la rade de Toulon, il y a une libération d'As_D au point LAS4 et de Co_D au point LAS2 et LAS4 durant la réduction des (oxy)hydroxyde de Fe (Figure V-15), comme indiqué au chapitre 4.3, mais l'intensité du pic n'est pas forte ni présente sur tous les profils. La libération de Pb_D ne semble pas se produire dans la zone de réduction de Mn et de Fe (Figure V-13). D'autre part, sur Toulon, une remise en solution conséquente de l'As, du Co et du Pb en profondeur (entre - 30 et - 40 cm) se produit en même temps que l'augmentation de DOC et la libération de NH₄⁺ et du PO₄³⁻. La libération des ETMM dans les eaux interstitielles diffère entre les deux sites, mais ne semble pas être associé à la différence de séquence diagénétique en surface décrite précédemment ou des pics apparaissent pour chaque élément et pour chaque site. La différence principale concerne le comportement des ETMM en profondeur, et est fortement lié à la contamination en place (As, Pb pour Toulon et Co pour Beyrouth). À ces profondeurs, les marqueurs diagénétiques mesurés (NH₄⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ΣHS⁻,...) n'ont pas permis de mettre à jour clairement les mécanismes de libération de ces contaminants, en particulier sur le site

de Toulon qui présente un comportement atypique comparé au site de Beyrouth. Pour ces raisons, une étude précise des traceurs diagénétiques et des ETMM dans les sédiments en profondeur dans la zone anoxique semble nécessaire pour comprendre le fonctionnement de la diagenèse précoce dans cette zone, ainsi que la spécificité microbienne.

V.6. Conclusion

V.6.1. Interface Rivière-Mer

Pour résumer les comparaisons faites précédemment, les contributions des deux rivières étudiées, le Las et la rivière Beyrouth, sont mesurables et spécifiques. Le schéma présenté dans la Figure V-14 rassemble une partie des observations et hypothèses de fonctionnement le long du transect rivière Beyrouth-Baie de St-Georges. La rivière Beyrouth contribue à la pollution des sédiments de la baie St-Georges par des ETMM, en particulier Cu et Ag. Cette contamination peut avoir comme origine de nombreuses activités anthropiques tels que les effluents industriels et le rejet d'eaux usées non traitées (Figure V-14). Les concentrations en ETMM dissous dans les eaux de surface de la rivière Beyrouth sont plus élevées que celles dans la baie à l'exception de l'As_D (Figure V-8), alors qu'à Toulon, c'est l'inverse.

La Figure V-15 rassemble une partie des observations et hypothèses de fonctionnement le long du transect Las-rade de Toulon. La contribution du Las n'a pas clairement été identifiée. Les sédiments fluviaux du Las semblent contaminé en Cd et présentent un enrichissement en ETMM (Cu, Pb et Hg). Cet enrichissement pourrait être lié à certaines activités anthropiques, par exemple aux stations d'épuration qui rejettent leurs effluents dans la rivière, au ruissellement des surfaces urbanisées ou à un fond géochimique riche en ETMM non répertorié. Ces hypothèses pourraient être testées en étudiant la composition des matières en suspension du bassin versant du Las, afin d'estimer le réel contexte géochimique et de différencier correctement la contribution anthropique et de la contribution naturelle à l'état de la rade de Toulon.

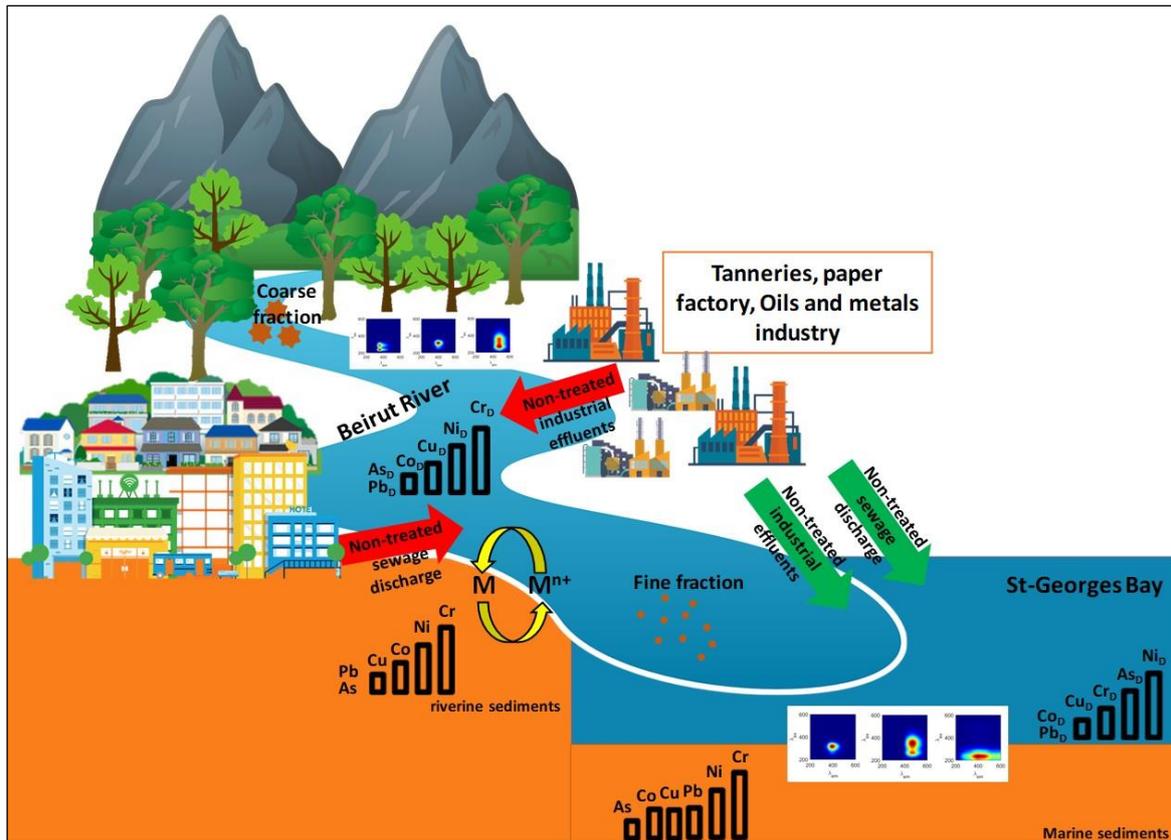


Figure V-14: Représentation schématique de la zone étudiée de la rivière Beyrouth, les activités anthropiques et les niveaux de ETMM dans les eaux et les sédiments superficiels.

Dans la zone du transect marin, les sédiments superficiels de la rade de Toulon présentent des niveaux élevés en ETMM, en particulier pour l'As, le Pb, le Cu et le Hg, par rapport à la baie de St-Georges. Les sédiments étudiés présentent une forte contamination en Cu, Pb et Hg, plutôt influencés par les apports sédimentaires de la rade (contamination historique). Dans la baie de St-Georges, les sédiments présentent une contamination modérée en Cu et en Pb qui peut être une conséquence des activités anthropiques aux alentours de la baie, du rejet des effluents industriels directement dans la baie ou de la rivière Beyrouth.

Les prélèvements des échantillons de sédiments et des eaux de surface aux stations ont été effectués durant des périodes d'étiage. Donc en perspective, une étude de comportement de ETMM pour différents épisodes (débit faible et élevé) le long du Las et de la rivière Beyrouth, ainsi que l'étude du flux en matière en suspension semble nécessaire pour continuer ce travail de thèse. Dans le cas de la rade de Toulon, il serait nécessaire d'étudier les processus contrôlant la distribution des ETMM dans les sédiments profonds afin de comprendre

l'augmentation des concentrations en ETMM dissous et de quantifier l'impact sur la diffusion vers la colonne d'eau.

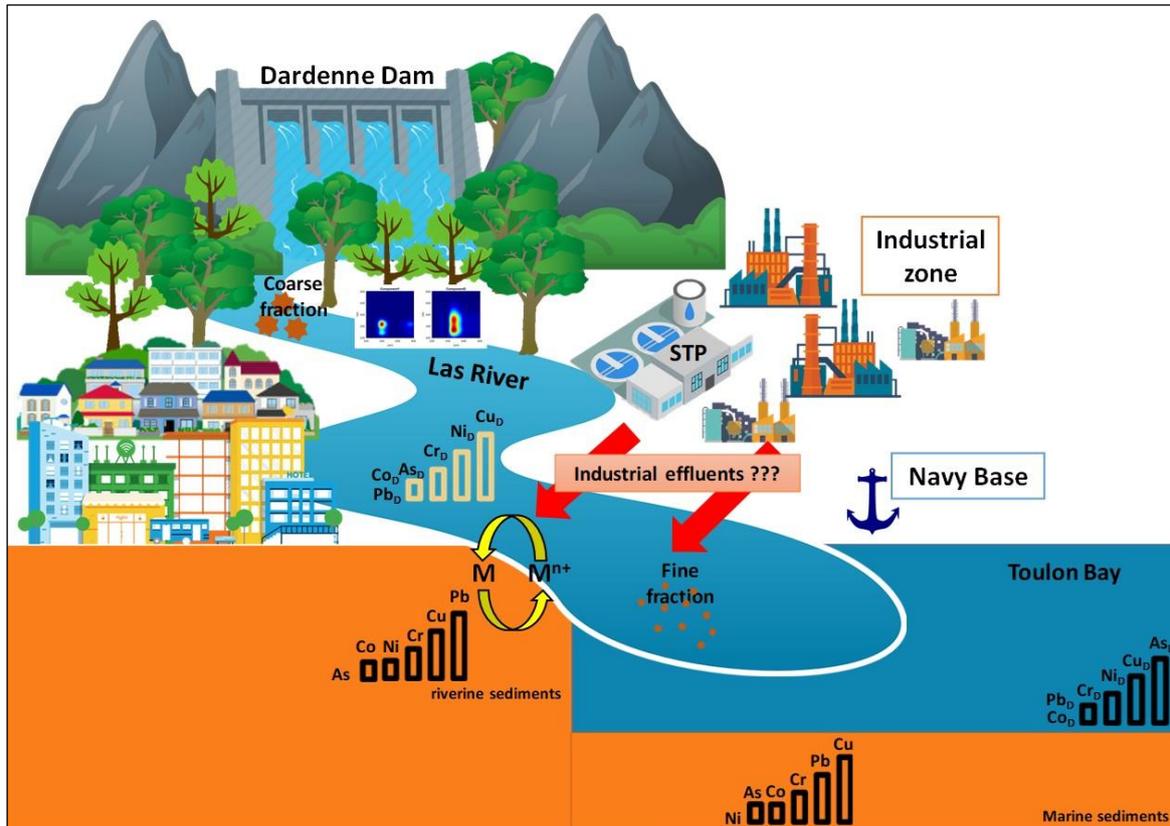


Figure V-15: Représentation schématique de la zone étudiée et la Las, les activités anthropiques et les niveaux de ETMM dans les eaux et les sédiments superficiels.

V.6.2. Diagenèse et contamination : deux sites, deux fonctionnements

Sur les deux sites, baie St-Georges et rade de Toulon, les sédiments étudiés montrent une contamination significative mais différente en ETMM liée aux apports par les rivières mais également à la contamination historique du site dans le cas de Toulon. Les sédiments de la baie de St-Georges présentent des concentrations remarquables en Cr, Cu, Pb et Ni reflétant l'impact des rejets directs des eaux usées et des effluents industriels non traités dans la baie (Figure V-16).

Pour la rade de Toulon, on retrouve les fortes contaminations précédemment décrites (Hg, Pb et Cu) pour des sites géographiquement proches (Dang et al., 2015a; Tessier et al., 2011) provenant d'événements historiques (par exemple, la Seconde Guerre mondiale) et des activités portuaires (Figure V-17). Pour les deux sites, les principales phases porteuses des

CHAPITRE V – ÉTUDE COMPARATIVE DES DEUX SITES

ETMM (Cr, Cu, Pb et Co) dans les sédiments tout au long des profils sont celles extraites à l'acide (les AVS, les carbonates, les fractions échangeables, les (oxy)hydroxydes de Fe/Mn). L'arsenic par contre, est associé à la phase matière organique et (oxy)hydroxydes de Mn/Fe.

Dans le cas de Toulon la signature de contamination est celle de la contamination historique, ce qui implique que les sédiments de la rade sont une source importante de contamination, en plus des apports récents, nécessitant une attention particulière pour les stratégies futures de remédiation.

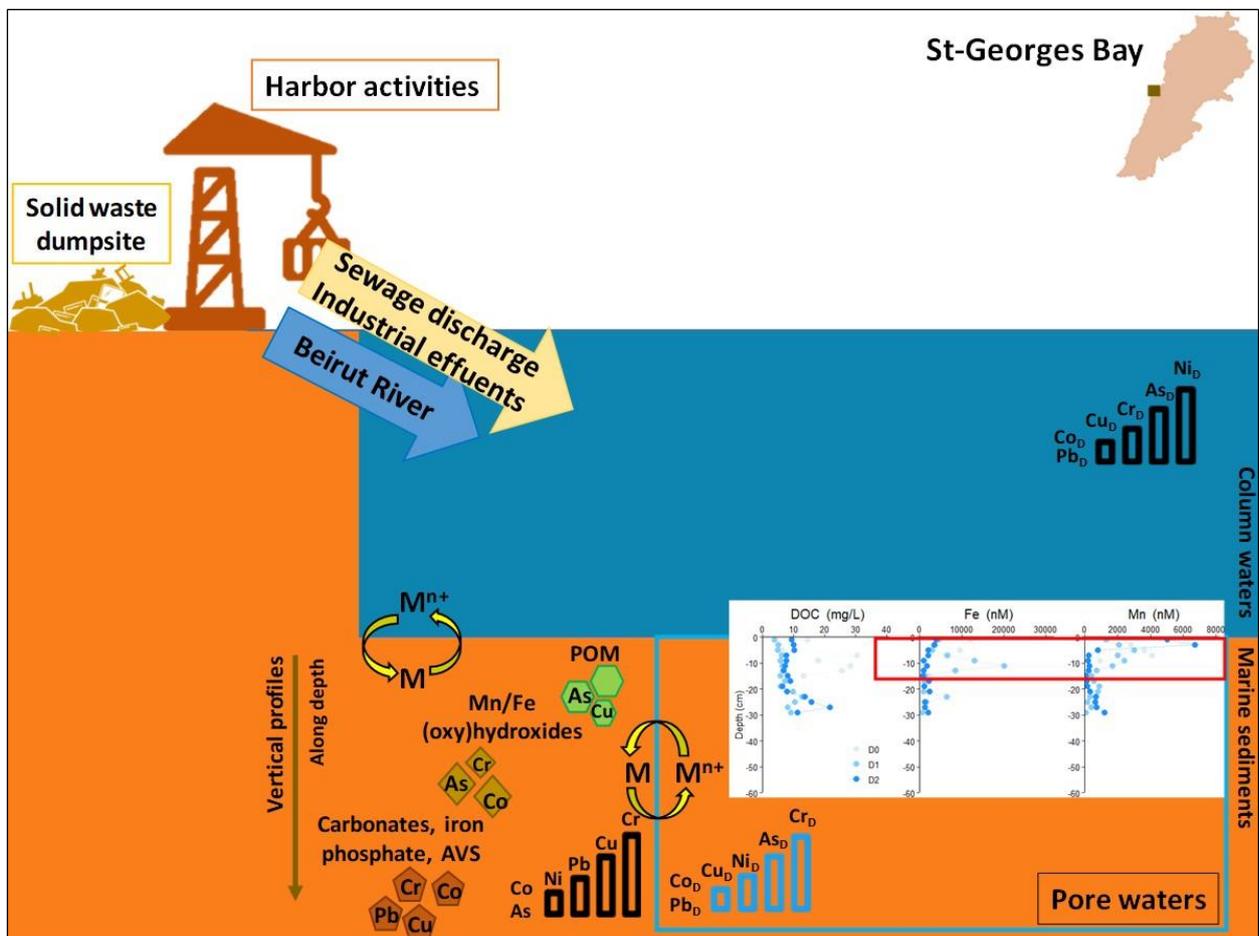


Figure V-16: Représentation schématique de la zone étudiée dans la baie de St-Georges, les activités anthropiques, les teneurs moyennes en ETMM dans la colonne d'eau, les profils verticaux de sédiments et des eaux interstitielles, les phases porteuses des ETMM et de la séquence diagenétique de Fe et de Mn.

La réaction primaire de réduction des (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn de la diagenèse précoce contribue de manière significative à la libération de ETMM dans les eaux interstitielles. Pour les deux sites, la zone de réduction de Mn/Fe a lieu à l'interface eau-sédiment jusqu'au 10 premiers centimètres de sédiment après la consommation de l'oxygène.

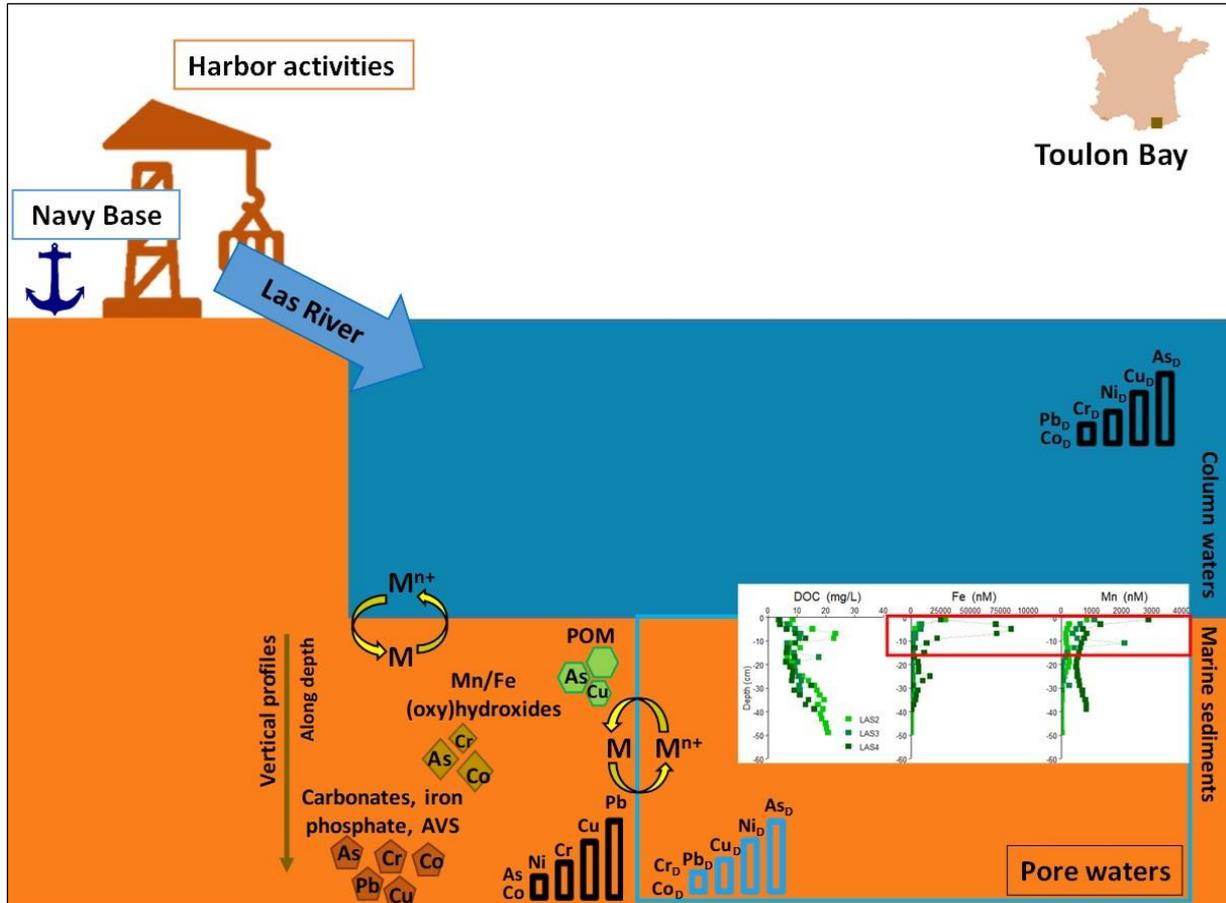


Figure V-17: Représentation schématique de la zone étudiée dans la rade de Toulon, les activités anthropiques, les teneurs moyennes en ETMM dans la colonne d'eau, les profils verticaux de sédiments et des eaux interstitielles, les phases porteuses des ETMM et de la séquence diagénétique de Fe et de Mn.

Dans la baie St-Georges, la libération de Pb, Co et As dans les eaux interstitielles semble influencée par la réduction des (oxy)hydroxydes de Mn/Fe. Toutefois les mesures montrent une variabilité importante et une stratification peu claire. Les processus diagénétiques et la distribution spatiale de la contamination tendent à montrer un système nettement plus perturbé. Il est difficile de dire si cet état est lié à la contamination spécifique qui modifie le compartiment biologique, ou si les perturbations sont trop fréquentes (plus de passage de navire) ou récente (aménagement des remblais) pour permettre un établissement clair de la diagenèse. La difficulté d'effectuer une datation sur un profil situé au même endroit dans la baie de St-Georges tend à favoriser l'hypothèse de la perturbation par remobilisation fréquente ou récente, mais des études complémentaires devront être menées pour lever cette incertitude.

Dans la rade de Toulon, la libération d'As et Co a été observée dans la zone de réduction de Fe contrairement au Pb. De plus, ces éléments sont également libérés à des profondeurs plus

importantes où normalement d'autres processus diagénétique (réduction des sulfates) sont mis en jeu mais qui n'ont pas pu être mis en évidence dans ce travail car en raison de problèmes techniques, nous n'avons pas pu étudier la réduction des sulfates et/ou la présence de sulfure. Pour d'autres études dans la région, l'investigation des réactions diagénétiques en profondeur est une nécessité, car la réduction des sulfates montre une influence significative sur la répartition des ETMM entre les phases solide et aqueuse.

Finalement, la différence majeure entre les deux sites est le type de la contamination dans les deux rivières (Le Las et la rivière Beyrouth) et dans les deux baies (rade de Toulon et baie de St-Georges). La contribution du Las à la contamination de la rade n'est pas aussi marquée que celle de la rivière Beyrouth à la baie de St-Georges. La rade de Toulon est plutôt influencée par la contamination sédimentaire de la rade. Dans les deux sites, la réaction primaire de réduction des (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn de la diagenèse précoce, qui a eu lieu à l'interface eau-sédiment jusqu'au 10 premiers centimètres de sédiment, contribue de manière significative à la libération de certains ETMM dans les eaux interstitielles.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur les **Apports et la géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France)**, soumis à de diverses activités anthropiques. C'est une première ébauche d'un diagnostic des apports de deux rivières urbanisées le Las et le fleuve de Beyrouth, sur les processus sédimentaires côtiers. Le travail de recherche effectué au Liban est financé par le conseil national de la recherche - CNRS - Liban et la partie effectuée en France est financée par le projet METFLUX. Plusieurs campagnes de prélèvement de sédiments et d'eau (surface et colonne d'eau) ont été effectuées dans les deux baies grâce aux moyens logistiques de la Marine Nationale et de l'Université de Toulon (pour les prélèvements en France) et de l'équipe du bateau scientifique CANA et le CNRS Libanais (pour les prélèvements au Liban). Les échantillons prélevés ont été analysés afin de caractériser les sédiments vis-à-vis de leurs concentrations en Eléments Traces Métalliques et Métalloïdes (ETMM), d'identifier les mécanismes contrôlant la mobilité de certains de ces ETMM, ainsi que, d'étudier qualitativement et quantitativement (par spectroscopie) la matière organique qui est la force motrice de l'activité diagénétique.

Les résultats obtenus dans la baie de St-Georges ont indiqué une contamination significative de la colonne sédimentaire en Hg, Cu, Cd et Pb et une contamination forte en Ag. Cette contamination reflète l'impact de plusieurs activités anthropiques dans la région comme le rejet direct des effluents industriels et des eaux usées non traitées. Compte tenu des niveaux de concentration des ETMM dans les sédiments, il est indispensable d'étudier les mécanismes contrôlant la mobilité de ces derniers dans la colonne sédimentaire. Dans les sédiments de la rade de Toulon, un gradient croissant des concentrations en ETMM a été observé de l'exutoire du Las vers la baie. Les résultats des concentrations obtenues sont en accord avec les études géographiquement proches dans la rade de Toulon, montrant que les sédiments étudiés sont fortement contaminés en profondeur, en particulier avec Hg ($EF > 200$), Cu et Pb, probablement en raison des événements historiques (par exemple, la Seconde Guerre mondiale) et des activités portuaires. Dans le cas de Toulon, la contamination historique des

sédiments est une source secondaire importante en ETMM. Pour les deux sites, les principales phases porteuses des ETMM tout au long de la profondeur sont les (oxy)hydroxydes de fer, les carbonates, l'AVS. L'arsenic est fortement associé à la matière organique et aux phases hydroxydes de Mn/Fe.

La séquence de diagenèse précoce a été clairement observée dans les carottes étudiées. La réaction primaire de réduction des (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn contribue de manière significative à la libération des ETMM dans les eaux interstitielles au niveau des zones sub-oxiques. Sur les deux sites, la zone de réduction apparaît dans les 10 premiers centimètres de profondeur de sédiment après la consommation d'oxygène. Par exemple, dans la baie St-Georges, la libération de Pb, Co et As dans les eaux interstitielles a été influencée par la réduction des (oxy)hydroxydes de Mn/Fe. Dans la baie de Toulon, la libération d'As et de Co a été influencée par la zone de réduction de Fe.

Dans cette étude, la caractérisation et l'identification de la MODF le long du fleuve et dans des profils verticaux ont été explorées à l'aide de plusieurs indicateurs sélectionnés (nutriments, indices de fluorescence et SUVA₂₅₄) et de composants CP/PARAFAC de MOEI et de MOE. Les résultats ont montré que les MOEI et les MOE dans les deux sites étudiés sont influencés par l'apport de la biomasse fraîche et que la MOE est fortement humifiée par rapport à la MOEI comme l'indiquent les valeurs de BIX et HIX. Alors que le comportement de la matière organique le long de la colonne sédimentaire est différent dans chaque site. Par exemple dans la baie de St-Georges, la MOEI, légèrement humifiée, est d'origine terrestre, alors que dans la rade de Toulon la MOEI superficielle est d'origine autochtone et celle dans les couches profondes est d'origine terrestre. Ainsi, le cycle de la matière organique dans les sédiments diffère dans la baie de St-Georges par rapport à celui dans la rade de Toulon et cela pourrait être dû à la nature et de l'apport en matière organique.

La rivière Beyrouth quant à elle, contribue à la pollution de la baie de St-Georges, mais ne peut être considérée comme la principale source de pollution en raison de plusieurs comportements spécifiques. Les concentrations en ETMM dissous le long de la rivière Beyrouth étaient supérieures à celles des eaux de mer en raison de la forte influence des eaux usées non traitées et des effluents industriels (par exemple, les tanneries) rejetés dans la rivière. Une fois dans la zone marine, les concentrations en ETMM dissous (Cr, Co, Ni, Cu, As

et Pb) diminuent tandis que leurs concentrations augmentent dans les sédiments. Ce comportement est dû aux phénomènes 1) de dilution des eaux de la rivière Beyrouth dans la mer, car le débit de la rivière Beyrouth n'est pas élevé et à 2) l'impact de la dégradation/précipitation de la matière organique dissoute. D'autre part, les sédiments du Las présentent un enrichissement important en ETMM, en particulier en As, Cd et Pb. De plus, le Cd et l'Ag semblent être apportés par le Las. Cependant, cette contamination dans les sédiments du Las ne semble pas affecter beaucoup le transect sédimentaire côtier, ce qui pourrait être dû au faible débit de Las, qui ne transportent pas de contaminants dans la mer de manière significative.

En conclusion, les deux sites étudiés sont soumis à différentes activités anthropiques et présentent des comportements sédimentaires différents. Dans les deux sites, la diagenèse précoce est notable (les zones oxiqes en surface, la réduction des (oxy)hydroxyde de Fe et de Mn dans les zones suboxiques) mais la mobilisation des ETMM est différente. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs dont la taille des particules, les phases porteuses présentent dans les sédiments, ainsi que, la force motrice de la diagenèse précoce qui est la matière organique et des conditions physico-chimiques différentes. En fait dans les deux sites, on remarque que des processus de dégradation de la MO différents. Ces résultats obtenus au cours de cette thèse pourraient être complétés par d'autres investigations, dans le but de mieux comprendre les processus de mobilisation des ETMM et leurs risques :

- Pour mieux comprendre le comportement du fleuve de Beyrouth, une stratégie de surveillance de la rivière pour mieux suivre le comportement des ETMM durant les différents épisodes (débit faible et élevé) sera nécessaire, ainsi que l'étude des teneurs en ETMM dans les particules en suspension, afin d'avoir une réelle connaissance des flux entrant dans la baie.
- Dans cette étude et en raison de problèmes techniques, nous n'avons pas pu étudier l'influence de la réduction des sulfates et de la présence des sulfures sur le comportement des ETMM. L'investigation du comportement et de la mobilité des ETMM dans les zones anoxiques semble important en particulier en cas de dragage.
- Etude de l'influence de la variabilité saisonnière sur les réactions diagénétiques dans la baie de St-Georges au Liban, à l'instar de celle effectuée sur la rade de Toulon.

- Etude du lien entre la contamination sédimentaire et l'impact sur les premiers maillons de la chaîne trophique (notamment les bactéries).
- De nombreuses études plus spécifiques pourraient être menées telles que la relation entre la matière organique et les ETMM dans les sédiments, le lien entre la production de matière organique et la FDOM, ainsi que, le lien entre la caractérisation de la matière organique et l'activité biologique (microbiologique dans un premier temps).

Bibliographie

- Abi-Ghanem, C., 2008. "Spéciation" des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments des zones côtière libanaises. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement.
- Abi-Ghanem, C., Chiffolleau, J.F., Bermond, A., Nakhlé, K., Khalaf, G., Borschneck, D., Cossa, D., 2009. Lead and its isotopes in the sediment of three sites on the Lebanese coast: Identification of contamination sources and mobility. *Appl. Geochemistry* 24, 1990–1999. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.07.012>
- Abi-Ghanem, C., Nakhlé, K., Khalaf, G., Cossa, D., 2011. Mercury distribution and methylmercury mobility in the sediments of three sites on the Lebanese coast, eastern Mediterranean. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 394–405. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9555-9>
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 241–262. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0844>
- Achard, R., 2013. Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage; Rôle spécifique de la matière organique. Université du Sud Toulon Var.
- Achterberg, E.P., Van Den Berg, C.M.G., Boussemart, M., Davison, W., 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5233–5253. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00316-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00316-5)
- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., 2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere* 61, 800–809. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.001>
- AEE-PNUE/PAM, 2014. Rapport Horizon 2020 sur la Méditerranée.

- Aiken, G.R., Gilmour, C.C., Krabbenhoft, D.P., Orem, W., 2011a. Dissolved organic matter in the Florida everglades: Implications for ecosystem restoration. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 217–248. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.530934>
- Aiken, G.R., Hsu-Kim, H., Ryan, J.N., 2011b. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3196–3201. <https://doi.org/10.1021/es103992s>
- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* 206, 289–318. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>
- Allen, H.E., Fu, G., Deng, B., 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1441–1453. <https://doi.org/10.1002/etc.5620120812>
- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B., Pérez-Arlucea, M., 2006. Reliability of subtidal sediments as “geochemical recorders” of pollution input: San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 70, 507–521. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.07.001>
- Angelidis, M., 2005. Exchange of Pollutants (Trace Elements) at the Sediment Boundary. *Mediterr. Sea* 5K, 557–565. <https://doi.org/10.1007/b107152>
- Anschutz, P., Chaillou, G., Lecroart, P., 2007. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 447–456. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.012>
- Arbestain, M.C., Rodriguez-Lado, L., Bao, M., Macias, F., 2009. Assessment of Mercury-Polluted Soils Adjacent to an Old Mercury-Fulminate Production Plant. *Appl. Environ. Soil Sci.* 2, 8 pp. <https://doi.org/10.1155/2009/387419>
- Arnal, O., Sauzade, D., Console, J.J., Miralles, F., Chavanon, F., Ravel, C., Emery, E., Beliaeff, B., 2002. Etude en contribution au diagnostic de la qualité microbiologique (sanitaire) de la baie du Lazaret (rade de Toulon) au regard des activités conchylioles. Syndicat Intercommunal de l’Aire Toulonnaise (SIAT) et Ifremer.
- Arnosti, C., Jorgensen, B.B., Sagemann, J., Thamdrup, B., 1998. Temperature dependence of microbial degradation of organic matter in marine sediments: polysaccharide hydrolysis,

- oxygen consumption, and sulfate reduction. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 165, 59–70.
- Audry, S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Université Bordeaux I.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2264–2282. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.001>
- Avramidis, P., Nikolaou, K., Bekiari, V., 2015. Total Organic Carbon and Total Nitrogen in Sediments and Soils: A Comparison of the Wet Oxidation – Titration Method with the Combustion-infrared Method. *Agric. Agric. Sci. Procedia* 4, 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.03.048>
- Bader, R.G., 1954. Technical report No 36: Carbon and nitrogen in near shore marine sediments. University of Washington, department of oceanography.
- Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Sci. Total Environ.* 626, 899–914. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.107>
- Benedetti, M.F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrol. Process.* 17, 1363–1377. <https://doi.org/10.1002/hyp.1289>
- Bergamasco, A., Malanotte-Rizzoli, P., 2010. The circulation of the Mediterranean Sea: a historical review of experimental investigations. *Adv. Oceanogr. Limnol.* 1, 11–28. <https://doi.org/10.1080/19475721.2010.491656>
- Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press. <https://doi.org/10.2307/j.ctvx8b6p2>
- Bertilsson, S., Jones, J.B., 2003. Supply of Dissolved Organic Matter to Aquatic Ecosystems : Autochthonous Sources. *Aquat. Ecosyst. Interactivity Dissolved Org. Matter* 3–24. <https://doi.org/10.1016/B978-012256371-3/50002-0>
- Billon, G., 2001. Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la

- Seine et de l'Authie. Université des sciences et technologies de Lille.
- Birch, G.F., 2020. An assessment of aluminum and iron in normalisation and enrichment procedures for environmental assessment of marine sediment. *Sci. Total Environ.* 727, 138123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138123>
- Birch, G.F., 2018. A review of chemical-based sediment quality assessment methodologies for the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 133, 218–232. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.039>
- Birch, G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Sci. Total Environ.* 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>
- Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Org. Geochem.* 41, 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.11.002>
- Blott S.J., Pye K., 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surf. Process. Landforms* 26, 1237–1248.
- Bocher, P., Caurant, F., Miramand, P., Cherel, Y., Bustamante, P., 2003. Influence of the diet on the bioaccumulation of heavy metals in zooplankton-eating petrels at Kerguelen archipelago, Southern Indian Ocean. *Polar Biol.* 26, 759–767. <https://doi.org/10.1007/s00300-003-0552-6>
- Boge, G., Jean, N., Jamet, J.L., Jamet, D., Richard, S., 2006. Seasonal changes in phosphatase activities in Toulon Bay (France). *Mar. Environ. Res.* 61, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2005.03.002>
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Kunhikrishnan, A., James, T., McDowell, R., Senesi, N., 2011. Chapter One - Dissolved Organic Matter: Biogeochemistry, Dynamics, and Environmental Significance in Soils, 1st ed, *Advances in Agronomy*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385531-2.00001-3>
- Bonnet, C., 2000. Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Université de Metz.

- Borghesi, F., Migani, F., Dinelli, E., 2016. Geochemical characterization of surface sediments from the northern Adriatic wetlands around the Po River delta. Part II: aqua regia results. *J. Geochemical Explor.* 169, 13–29. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.06.012>
- Boubonari, T., Malea, P., Kevrekidis, T., 2008. The green seaweed *Ulva rigida* as a bioindicator of metals (Zn , Cu , Pb and Cd) in a low-salinity coastal environment. *Bot. Mar.* 51, 472–484. <https://doi.org/10.1515/BOT.2008.059>
- Boucheseiche, C., Cremille, E., Pelte, T., Pojer, K., 2002. Guide technique n°7. Pollution toxique et écotoxicologie : notions de base. Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse.
- Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic Models and Their Implementation : Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments.
- Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Bai, X.X., Spivack, A., 1985. Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 74, 405–419. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(85\)80011-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(85)80011-X)
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1313–1324. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90075-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90075-8)
- Bradl, H.B., 2005. Vol. 6: Heavy Metals in the Environment, in: Hubbard, A. (Ed.), *Interface Science and Technology*. Elsevier, pp. 1–25.
- Briant, N., Bancon-Montigny, C., Elbaz-Poulichet, F., Freydier, R., Delpoux, S., Cossa, D., 2013. Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port Camargue, France): Levels and contamination history. *Mar. Pollut. Bull.* 73, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.05.038>
- Bro, R., Kiers, H.A.L., 2003. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *J. Chemom.* 17, 274–286. <https://doi.org/10.1002/cem.801>
- Brooks, M.L., Meyer, J.S., McKnight, D.M., 2007. Photooxidation of wetland and riverine dissolved organic matter: Altered copper complexation and organic composition. *Hydrobiologia* 579, 95–113. <https://doi.org/10.1007/s10750-006-0387-6>
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. Controls of Trace Metals in Seawater. *Treatise on*

- Geochemistry 6, 23–47. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06105-3>
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Di Leo, A., Maci, A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar. Chem.* 99, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.009>
- Burdige, D.J., 2002. Chapter 13: Sediment Pore Waters, in: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Elsevier Science, pp. 611–663. <https://doi.org/10.1016/B978-012323841-2/50015-4>
- Burdige, D.J., 2001. Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters. *Org. Geochem.* 32, 487–505. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00191-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00191-1)
- Burdige, D.J., Kline, S.W., Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Mar. Chem.* 89, 289–311. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.015>
- Burdige, D.J., Komada, T., 2011. Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 56, 1781–1796. <https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.5.1781>
- Burgos, M., Ortega, T., Bohórquez, J., Corzo, A., Rabouille, C., Forja, J.M., 2018. Seasonal variation of early diagenesis and greenhouse gas production in coastal sediments of Cadiz Bay: Influence of anthropogenic activities. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 200, 99–115. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.10.016>
- Burton, E.D., Phillips, I.R., Hawker, D.W., 2005. Trace metal distribution and enrichment in benthic, estuarine sediments: Southport Broadwater, Australia. *Environ. Geochem. Health* 27, 369–383. <https://doi.org/10.1007/s10653-004-7086-x>
- Butman, D., Raymond, P.A., Butler, K., Aiken, G., 2012. Relationships between $\delta^{14}\text{C}$ and the molecular quality of dissolved organic carbon in rivers draining to the coast from the conterminous United States. *Global Biogeochem. Cycles* 26. <https://doi.org/10.1029/2012GB004361>
- Caetano, M., Vale, C., 2003. Contaminated Sediment : Short-Term Laboratory Study. *Water Sci. Technol.* 143, 23–40. <https://doi.org/10.1023/A:1022877120813>

- Cai, Y., Guo, L., Wang, X., Mojzic, A.K., Redalje, D.G., 2012. The source and distribution of dissolved and particulate organic matter in the Bay of St. Louis, northern Gulf of Mexico. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 96, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.10.017>
- Callahan, J., Dai, M., Chen, R.F., Li, X., Lu, Z., Huang, W., 2004. Distribution of dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, China. *Mar. Chem.* 89, 211–224. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.013>
- Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment—Historical Trends, in: *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, pp. 67–105. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09161-1>
- Calmano, W., Hong, J., Forstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. Technol.* 28, 223–235.
- Canavan, R.W., Slomp, C.P., Jourabchi, P., Van Cappellen, P., Laverman, A.M., van den Berg, G.A., 2006. Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2836–2855. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.012>
- Canavan, R.W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J.J.G., van den Berg, G.A., Slomp, C.P., 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Sci. Total Environ.* 381, 263–279. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.001>
- Canfield, D.E., Jorgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P., Hall, P.O.J., 1993a. Pathways of organic carbon oxidation in three coastal sediments. *Mar. Geol.* 113, 27–40. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90147-N](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90147-N)
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., 1993b. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3867–3883. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90340-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90340-3)
- Carpentier, S., Moilleron, R., Beltran, C., Hervé, D., Thévenot, D., 2002. Quality of dredged

- material in the River Seine basin (France). I. Physico-chemical properties. *Sci. Total Environ.* 295, 101–113. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00055-4)
- Casas, S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Université de Toulon.
- Cauwet, G., 1987. Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments. *Mar. Chem.* 22, 221–234. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90010-7)
- Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2993–3003. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00204-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00204-7)
- Charlet, L., Chakraborty, S., Appelo, C.A.J., Roman-Ross, G., Nath, B., Ansari, A.A., Lanson, M., Chatterjee, D., Mallik, S.B., 2007. Chemodynamics of an arsenic “hotspot” in a West Bengal aquifer: A field and reactive transport modeling study. *Appl. Geochemistry* 22, 1273–1292. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.12.022>
- Charriau, A., 2009. Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du district hydrographique international de l’Escaut. Université Lille 1 - Sciences et Technologies.
- Chen, M., Hur, J., 2015. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. *Water Res.* 79, 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.018>
- Chen, R.F., Bada, J.L., Suzuki, Y., 1993. The relationship between dissolved organic carbon (DOC) and fluorescence in anoxic marine porewaters: Implications for estimating benthic DOC fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2149–2153. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90102-3)
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*, First. ed. The Academic Division of Unwin Hyman Ltd. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-9488-7>
- Clark, M.W., Davies-mcconchie, F., Mcconchie, D., Birch, G.F., 2000. Selective chemical extraction and grain size normalisation for environmental assessment of anoxic

- sediments : validation of an integrated procedure. *Sci. Total Environ.* 258, 149–170.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coclet, C., Garnier, C., Delpy, F., Jamet, D., Durrieu, G., Le, C., Mayer, M., Misson, B., 2018. Trace metal contamination as a toxic and structuring factor impacting ultraphytoplankton communities in a multicontaminated Mediterranean coastal area. *Prog. Oceanogr.* 163, 196–213. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.006>
- Comair, F., 2011. Rapport: L'efficience d'utilisation de l'eau et approche économique. Plan Bleu, Centre d'Activités Régionales PNUE/PAM, Sophia Antipolis.
- Cossa, D., Buscail, R., Puig, P., Chiffoleau, J.F., Radakovitch, O., Jeanty, G., Heussner, S., 2014. Origin and accumulation of trace elements in sediments of the northwestern Mediterranean margin. *Chem. Geol.* 380, 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.015>
- Cossa, D., Elbaz-Poulichet, F., Gnassia-Barelli, M., Romeo, M., 1993. Le plomb en milieu urbain-biogéochimie et écotoxicologie. IFREMER.
- Cottes, J.J.-G., 2019. Le couple Eh/pH du sol: sa mesure, son impact sur la mobilité des nutriments et la croissance du tournesol. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP).
- Courbon, P., Lamarque, T., 2008. Le Las : Une Rivière dans la Ville. Val d'As.
- Couture, R., Gobeil, C., Tessier, A., 2010. Arsenic , iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1238–1255. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.028>
- Cukrov, N., Cmuk, P., Mlakar, M., Omanović, D., 2008. Spatial distribution of trace metals in the Krka River, Croatia: An example of the self-purification. *Chemosphere* 72, 1559–1566. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.038>
- Dai, M.H., Martin, J.M., 1995. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth*

- Planet. Sci. Lett. 131, 127–141. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00021-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00021-4)
- Dalias, N., Scourzic, T., Hennequart, F., 2009. Etude sur l'offre et la demande en poissons sauvages et d'élevage sur le territoire de Toulon Provence Méditerranée. Contrat Communauté d'Agglomération Toulon Provence Méditerranée & OCEANIDE publ. Fr.
- Dang, D.H., 2014. Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon. Université de Toulon.
- Dang, D.H., Layglon, N., Ferretto, N., Omanović, D., Mullot, J.U., Lenoble, V., Mounier, S., Garnier, C., 2020. Kinetic processes of copper and lead remobilization during sediment resuspension of marine polluted sediments. *Sci. Total Environ.* 698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134120>
- Dang, D.H., Lenoble, V., Durrieu, G., Mullot, J.-U., Mounier, S., Garnier, C., 2014a. Sedimentary dynamics of coastal organic matter: An assessment of the porewater size/reactivity model by spectroscopic techniques. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 151, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.10.002>
- Dang, D.H., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.U., Mounier, S., Garnier, C., 2015a. Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: Insight on the effect of manganese and iron (oxy)hydroxides, sulphide and organic matter. *Mar. Pollut. Bull.* 92, 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.048>
- Dang, D.H., Schäfer, J., Brach-Papa, C., Lenoble, V., Durrieu, G., Dutruch, L., Chiffoleau, J.F., Gonzalez, J.L., Blanc, G., Mullot, J.U., Mounier, S., Garnier, C., 2015b. Evidencing the Impact of Coastal Contaminated Sediments on Mussels Through Pb Stable Isotopes Composition. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11438–11448. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01893>
- Dang, D.H., Tessier, E., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.U., Pfeifer, H.R., Mounier, S., Garnier, C., 2014b. Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. *Mar. Chem.* 161, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.02.005>
- Davide, V., Pardos, M., Diserens, J., Ugazio, G., Thomas, R., Dominik, J., 2003. Characterisation

- of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res.* 37, 2847–2864. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00133-7)
- Derrien, M., Brogi, S.R., Gonçalves-Araujo, R., 2019. Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities. *Water Res.* 163, 114908. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114908>
- Derrien, M., Kim, M.S., Ock, G., Hong, S., Cho, J., Shin, K.H., Hur, J., 2018. Estimation of different source contributions to sediment organic matter in an agricultural-forested watershed using end member mixing analyses based on stable isotope ratios and fluorescence spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 618, 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.067>
- Determann, S., Reuter, R., Wagner, P., Willkomm, R., 1994. Fluorescent matter in the eastern Atlantic Ocean. Part 1: method of measurement and near-surface distribution. *Deep. Res. Part I* 41, 659–675. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(94\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0967-0637(94)90048-5)
- Devallois, V., 2009. Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Université de Provence.
- Diop, C., Dewaele, D., Toure, A., Cabral, M., Cazier, F., Fall, M., Ouddane, B., Diouf, A., 2012. Étude de la contamination par les éléments traces métalliques des sédiments côtiers au niveau des points d'évacuation des eaux usées à Dakar (Sénégal). *Rev. des Sci. l'eau* 25, 277. <https://doi.org/10.7202/1013107ar>
- Doval, M.D., Pérez, F.F., Berdalet, E., 1999. Dissolved and particulate organic carbon and nitrogen in the Northwestern Mediterranean. *Deep. Res. Part I* 46, 511–527.
- Duffa, C., Dufois, F., Coudray, S., 2011. An operational model to simulate post-accidental radionuclide transfers in Toulon marine area: preliminary development. *Ocean Dyn.* 61, 1811–1821. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/s10236-011-0429-0>
- Dufresne, C., 2014. Compréhension et analyse des processus hydro-sédimentaires de la Baie de Toulon. : Apport à la modélisation de la dispersion des radionucléides. Université de Toulon.
- Dulaquais, G., Planquette, H., L'Helguen, S., Rijkenberg, M.J.A., Boye, M., 2017. The

- biogeochemistry of cobalt in the Mediterranean Sea. *Global Biogeochem. Cycles* 31, 377–399. <https://doi.org/10.1002/2016GB005478>
- Dumas, C., Ludwig, W., Aubert, D., Eyrolle, F., Raimbault, P., Gueneugues, A., Sotin, C., 2015. Riverine transfer of anthropogenic and natural trace metals to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Appl. Geochemistry* 58, 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.017>
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., Braun, J.J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.* 160, 63–80. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00060-1)
- Eggleton, J., Thomas, K. V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973–980. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001>
- El Nemr, A.M., El Sikaily, A., Khaled, A., 2007. Total and leachable heavy metals in muddy and sandy sediments of Egyptian coast along Mediterranean Sea. *Environ. Monit. Assess.* 129, 151–168. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9349-8>
- Elbaz-Poulichet, F., 2005. River Inputs of Metals and Arsenic, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 211–235. <https://doi.org/DOI 10.1007/b107148>
- Elbaz-poulichet, F., Guan, D.M., Martin, J., 1991. Trace metal behaviour in a highly stratified Mediterranean estuary : the Krka (Yugoslavia). *Mar. Chem.* 32, 211–224.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.L., Dupuy, C., 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chem. Geol.* 157, 319–334. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00015-7)
- Evans, G., Howarth, R.J., Nombela, M.A., 2003. Metals in the sediments of Ensenada de San Simón (inner Ría de Vigo), Galicia, NW Spain. *Appl. Geochemistry* 18, 973–996. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00203-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00203-2)
- Fakhri, M., 2005. Interactions de deux sources continentales , naturelle et anthropogénique ,

- sur les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du milieu marin de Batroun au Liban Nord (Méditerranée Orientale) Docteur de l ' Université de la Méditerranée (Aix Ma. Université de la Méditerranée (Aix Marseille II).
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems : A review. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Ferretto, N., 2014. Étude de la matière organique dissoute fluorescente et évaluation de la pression anthropique en Méditerranée. Université Aix-Marseille.
- Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S., Raimbault, P., Goutx, M., 2017. Spatio-temporal variability of fluorescent dissolved organic matter in the Rhône River delta and the Fos-Marseille marine area (NW Mediterranean Sea, France). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 4973–4989. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8255-z>
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>
- Froelich, P.N., Kaul, L.W., Byrd, J.T., Andreae, M.O., Roe, K.K., 1985. Arsenic, barium, germanium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlotte Harbor, Florida, a phosphorus-enriched estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 20, 239–264. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(85\)90041-1](https://doi.org/10.1016/0272-7714(85)90041-1)
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4)
- Fu, P., Wu, F., Liu, C.Q., Wei, Z., Bai, Y., Liao, H., 2006. Spectroscopic characterization and molecular weight distribution of dissolved organic matter in sediment porewaters from Lake Erhai, Southwest China. *Biogeochemistry* 81, 179–189. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-9035-5>
- Gabelle, C., 2006. Etude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et

- rivières du nord de la France. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Gaillard, J.F., Jeandel, C., Michard, G., Nicolas, E., Renard, D., 1986. Interstitial water chemistry of villefranche bay sediments: Trace metal diagenesis. *Mar. Chem.* 18, 233–247. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(86\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(86)90011-3)
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace Elements in River Waters, in: *Treatise on Geochemistry*. pp. 225–272. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Gao, Y., Lesven, L., Gillan, D., Sabbe, K., Billon, G., De Galan, S., Elskens, M., Baeyens, W., Leermakers, M., 2009. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Mar. Chem.* 117, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.002>
- Gavriil, A.M., Angelidis, M.O., 2006. Metal diagenesis in a shallow semi-enclosed marine system in the Aegean Sea, Greece. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 70, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.06.029>
- Geffard, O., 2001. Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés: évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Université Bordeaux I.
- Gobeil, C., Silverberg, N., 1989. Early diagenesis of lead in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1889–1895. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90310-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90310-4)
- Goldberg, E.D., Griffin, J.J., Hodge, V., Koide, M., 1979. Pollution History of the Savannah River Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 588–594. <https://doi.org/10.1021/es60153a012>
- Grasset, D., 2011. Histoire d’une tragédie navale. Le sabordage de la flotte française Toulon - 27 novembre 1942. Académie des Sciences et Lettres de Montpellier.
- Guieu, C., Martin, J.M., 2002. The level and fate of metals in the Danube River plume. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 501–512. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0660>
- Guillon, J.-M., 1989. La Résistance dans le Var : essai d’histoire politique. Université d’Aix-Marseille. UFR d’histoire.

- Haes, R.R., 1981. The Biogeochemistry of Iron, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 241–242.
- Haese, R.R., Schramm, J., Van Rutgers Der Loeff, M.M., Schulz, H.D., 2000. A comparative study of iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments off Uruguay (SW Atlantic). *Int. J. Earth Sci.* 88, 619–629. <https://doi.org/10.1007/s005310050292>
- Hansen, A.M., Kraus, T.E.C., Pellerin, B.A., Fleck, J.A., Downing, B.D., Bergamaschi, B.A., 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1015–1032. <https://doi.org/10.1002/lno.10270>
- Hare, A.A., Stern, G.A., Kuzyk, Z.Z.A., MacDonald, R.W., Johannessen, S.C., Wang, F., 2010. Natural and anthropogenic mercury distribution in marine sediments from Hudson Bay, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5805–5811. <https://doi.org/10.1021/es100724y>
- He, W., Jung, H., Lee, J.H., Hur, J., 2016. Differences in spectroscopic characteristics between dissolved and particulate organic matters in sediments: Insight into distribution behavior of sediment organic matter. *Sci. Total Environ.* 547, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.146>
- Hedges, J.I., Oades, J.M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27, 319–361. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00056-9)
- Heggie, D., Lewis, T., 1984. Cobalt in pore waters of marine sediments. *Nat. Publ. Gr.* 311, 453–454. <https://doi.org/10.1038/309126a0>
- Heimbürger, L.E., Cossa, D., Thibodeau, B., Khripounoff, A., Mas, V., Chiffoleau, J.F., Schmidt, S., Migon, C., 2012. Natural and anthropogenic trace metals in sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). *Chem. Geol.* 291, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.011>
- Helms, J.R., Stubbins, A., Perdue, E.M., Green, N.W., Chen, H., Mopper, K., 2013. Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence. *Mar. Chem.* 155, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.015>

- Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T., Tran, T. Van, 2012. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Sci. Total Environ.* 435–436, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.048>
- Hudson, N., Baker, A., Reynold, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - a review. *River Res. Appl.* 23, 631–649. <https://doi.org/10.1002/rra.1005> FLUORESCENCE
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem.* 40, 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>
- Hulth, S., Aller, R.C., Gilbert, F., 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 49–66. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00285-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00285-3)
- Hur, J., Lee, B.M., Shin, K.H., 2014. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolates from sediments and the association with phenanthrene binding affinity. *Chemosphere* 111, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.018>
- Hur, J., Schlautman, M.A., 2003. Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance. *Environ. Sci. Technol.* 37, 880–887. <https://doi.org/10.1021/es0260824>
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.M., Jorissen, F.J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the bay of biscay. *Mar. Geol.* 177, 111–128. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00127-X)
- Jaffé, R., McKnight, D., Maie, N., Cory, R., McDowell, W.H., Campbell, J.L., 2008. Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 113, 1–15. <https://doi.org/10.1029/2008JG000683>
- Jain, C.K., Sharma, M.K., 2001. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *J. Hydrol.* 253, 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00484-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00484-X)

- Jiang, T., Bravo, A.G., Skjellberg, U., Björn, E., Wang, D., Yan, H., Green, N.W., 2018. Influence of dissolved organic matter (DOM) characteristics on dissolved mercury (Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China. *Water Res.* 146, 146–2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.054>
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S., Santschi, P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Mar. Chem.* 96, 293–313. <https://doi.org/10.1016/J.MARCHEM.2005.03.001>
- Jiao, N., Herndl, G.J., Hansell, D.A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S.W., Kirchman, D.L., Weinbauer, M.G., 2010. carbon storage in the global ocean. *Nat. Publ. Gr.* 8, 593–599. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2386>
- Jorgensen, B.B., Kasten, S., 2006. Sulfur cycling and methane oxidation. *Mar. Geochemistry* 271–309. https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_8
- Kafi-benyahia, M., 2006. Spatial variability of characteristics and origins of wet weather pollutants in combined sewers. *Ecole Nationale des ponts et chaussées.*
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., Matzner, E., 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* 113, 273–291. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00365-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00365-8)
- Kalnejais, L.H., 2005. Mechanisms of Metal Release from Contaminated Coastal Sediments. University of Western Australia.
- Karlsson, T., Persson, P., Skjellberg, U., 2006. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2623–2628. <https://doi.org/10.1021/es052211f>
- Katz, T., Weinstein, Y., Alkalay, R., Biton, E., Toledo, Y., Lazar, A., Zlatkin, O., Soffer, R., Rahav, E., Sisma-Ventura, G., Bar, T., Ozer, T., Gildor, H., Almogi-Labin, A., Kanari, M., Berman-Frank, I., Herut, B., 2020. The first deep-sea mooring station in the eastern Levantine basin (DeepLev), outline and insights into regional sedimentological processes. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 171. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2019.104663>

- Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environ. Conserv.* 29, 78–107. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000061>
- Khalaf, G., Fakhri, M., Abi-ghanem, C., Abboud Abi-saab, M., Mina, R., 2009. Impact of the anthropogenic activities on the deterioration of the coastal ecosystem of Beirut city. *Impact large Coast. Mediterr. cities Mar. Ecosyst.* 1–6.
- Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417–1423. <https://doi.org/10.1021/ac00137a010>
- Kljaković-Gašpić, Z., Bogner, D., Ujević, I., 2009. Trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn and Ni) in sediment of the submarine pit dragon ear (Soline Bay, Rogoznica, Croatia). *Environ. Geol.* 58, 751–760. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1549-9>
- Kontas, A., 2008. Trace metals (Cu, Mn, Ni, Zn, Fe) contamination in marine sediment and zooplankton samples from Izmir Bay. (Aegean Sea, Turkey). *Water. Air. Soil Pollut.* 188, 323–333. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9547-1>
- Korak, J.A., Dotson, A.D., Summers, R.S., Rosario-Ortiz, F.L., 2014. Critical analysis of commonly used fluorescence metrics to characterize dissolved organic matter. *Water Res.* 49, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.025>
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701–1710.
- Kucuksezgin, F., Kontas, A., Altay, O., Uluturhan, E., Darilmaz, E., 2006. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. *Environ. Int.* 32, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.04.007>
- Laliche, K., Venier, R., Degoutte, G., Meriaux, P., Patouillet, B., Bailleul, J., Laliche, K., Venier, R., Degoutte, G., Meriaux, P., Patouillet, B., 2015. Inévestigations en fondation et tudes de diagnostic pour le confortement du barrage de Dardennes, in: *Colloque CFBR " Fondations Des Barrages : Caractérisation, Traitements, Surveillance, Réhabilitation"*. Chambéry, France, pp. 47–58.
- Langston, W.J., Burt, G.R., Pope, N.D., 1999. Bioavailability of metals in sediments of the

- Dogger Bank (central North Sea): A mesocosm study. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 519–540. <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0469>
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Appl. Geochemistry* 25, 1912–1923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007>
- Lasheen, M.R., Ammar, N.S., 2009. Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt. *Environmentalist* 29, 8–16. <https://doi.org/10.1007/s10669-008-9175-3>
- Laubier, L., 2005. Mediterranean Sea and Humans : Improving a Conflictual Partnership, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/b107142>
- Leleyter, L., Baraud, F., 2005. Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *Comptes Rendus - Geosci.* 337, 571–579. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.01.001>
- Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F., 2012. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *J. Geochemical Explor.* 116–117, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.03.006>
- Lesven, L., 2008. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Lesven, L., Gao, Y., Billon, G., Leermakers, M., Ouddane, B., Fischer, J.C., Baeyens, W., 2008. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Sci. Total Environ.* 407, 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.033>
- Li, X., Shen, Z., Wai, O.W., Li, Y.-S., 2001. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00145-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00145-4)

- Liu, C., Li, Z., Berhe, A.A., Xiao, H., Liu, L., Wang, D., Peng, H., Zeng, G., 2019. Characterizing dissolved organic matter in eroded sediments from a loess hilly catchment using fluorescence EEM-PARAFAC and UV–Visible absorption: Insights from source identification and carbon cycling. *Geoderma* 334, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.029>
- Lopez, P., Navarro, E., Marce, R., Ordoñez, J., Caputo, L., Armengol, J., 2006. Elemental ratios in sediments as indicators of ecological processes in Spanish reservoirs. *Limnetica* 25, 499–512. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.06>
- Lu, X., Zhang, Y., Liu, H., Xing, M., Shao, X., Zhao, F., Li, X., Liu, Q., Yu, D., Yuan, X., Yuan, M., 2014. Influence of early diagenesis on the vertical distribution of metal forms in sediments of Bohai Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.* 88, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.011>
- Luther, G.W., Rickard, D.T., 2005. Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment. *J. Nanoparticle Res.* 7, 389–407. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-4272-4>
- Maatouk, E., 2015. Caractérisation des eaux usées au Liban : impact sur le fonctionnement des stations d'épuration. Université Paris-Est.
- Maerki, M., Wehrli, B., Dinkel, C., Müller, B., 2004. The influence of tortuosity on molecular diffusion in freshwater sediments of high porosity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1519–1528. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.019>
- Magni, P., Montani, S., 2006. Seasonal patterns of pore-water nutrients, benthic chlorophyll a and sedimentary AVS in a macrobenthos-rich tidal flat. *Hydrobiologia* 571, 297–311. <https://doi.org/10.1007/s10750-006-0242-9>
- Mahu, E., Nyarko, E., Hulme, S., Coale, K.H., 2015. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern Equatorial Atlantic, off the Coast of Ghana in the Gulf of Guinea. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.044>
- Majer, A.P., Petti, Mô.A.V., Corbisier, T.N., Ribeiro, A.P., Theophilo, C.Y.S., Ferreira, P.A. de L., Figueira, R.C.L., 2014. Bioaccumulation of potentially toxic trace elements in benthic

- organisms of Admiralty Bay (King George Island, Antarctica). *Mar. Pollut. Bull.* 79, 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.015>
- Martin, E., 1996. Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Université des sciences et technologies de Lille.
- Martin, J., Elbaz-poulichet, F., Guieu, C.I.C., 1989. River versus Atmospheric Input of Material to the Mediterranean Sea : an Overview. *Mar. Chem.* 28, 159–182.
- Martin, J.M., Nirel, P., Thomas, A.J., 1987. Sequential extraction techniques: Promises and problems. *Mar. Chem.* 22, 313–341. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90017-X)
- Martínez-Soto, M.C., Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Basterretxea, G., 2016. Seasonal variation and sources of dissolved trace metals in Maó Harbour, Minorca Island. *Sci. Total Environ.* 565, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.244>
- Mason, R.P., 2013. Trace Metals in Aquatic Systems, 2013th ed, Trace Metals in Aquatic Systems. Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9781118274576>
- McKnight, D.M., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., Boyer, E.W., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
- Mdaini, Z., El, M., Gagne, C.J., 2020. Seasonal trace metal contents in sediments and in the polychaete annelid *Marphysa sanguinea* (Montagu , 1813) in Tunis Lagoon. <https://doi.org/10.21411/CBM.A.EA913F43>
- Merhaby, D., Ouddane, B., Net, S., Halwani, J., 2018. Assessment of trace metals contamination in surficial sediments along Lebanese Coastal Zone. *Mar. Pollut. Bull.* 133, 881–890. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.031>
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Jézéquel, D., 2007. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 406–419. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.011>
- Meyer, J.S., Davison, W., 1994. Sediment-Water Exchange Processes.

- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114, 289–302. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)
- Meyrueis, J.-P., Falco, H., 2007. Toulon ville forte : sept siècles de fortifications. Académie de Var.
- Michel, P., 1993. L'arsenic en milieu marin - biogéochimie et écotoxicologie. IFREMER.
- Miller, J.R., Miller, S.M., 2007. Chapter 2 Sediment-Trace Metal Interactions, in: *Contaminated Rivers*. Springer, Dordrecht, pp. 33–67. https://doi.org/doi.org/10.1007/1-4020-5602-8_2
- Miller, J.R., Orbock Miller, S.M., 2007. Chapter 1 Contaminated Rivers : an Overview, in: *Contaminated Rivers*. Springer, Dordrecht, pp. 1–31. https://doi.org/doi.org/10.1007/1-4020-5602-8_1
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 29–66. <https://doi.org/10.1007/b107143>
- Misson, B., Garnier, C., Lauga, B., Huy, D., Ghiglione, J., Mullot, J., Duran, R., Pringault, O., 2016. Science of the Total Environment Chemical multi-contamination drives benthic prokaryotic diversity in the anthropized Toulon Bay. *Sci. Total Environ.* 556, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.038>
- MOE/UNDP/ECODIT, 2011. State & Trends of the Lebanese Environment.
- Morillo, J., Usero, J., El Bakouri, H., 2008. Biomonitoring of heavy metals in the coastal waters of two industrialised bays in southern Spain using the barnacle *Balanus amphitrite*. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 20, 227–237. <https://doi.org/10.3184/095422908X380992>
- Morley, N.H., Burton, J.D., Tankere, S.P.C., Martin, J.-M., 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep. Res. II* 44, 675–691.
- Morse, J.W., Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3373–3378.

[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)

- Mounier, S., Lacerda, L.D., Marins, R. V, Bemaim, J., 2001. Copper and Mercury Complexing Capacity of Organic Matter From a Mangrove Mud Flat Environment , Sepetiba. Bull. Environ. Contam. 67, 519–525. <https://doi.org/10.1007/s00128-001-0154-3>
- Mounier, S., Nicolodelli, G., Redon, R., Milori, D.M.B.P., 2017. Direct solid surface fluorescence spectroscopy of standard chemicals and humic acid in ternary system. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 177, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.017>
- Mounier, S., Zhao, H., Garnier, C., Redon, R., 2011. Copper complexing properties of dissolved organic matter : PARAFAC treatment of fluorescence quenching. Biogeochemistry 106, 107–116. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9486-6>
- Mühlbachová, G., 2011. Soil microbial activities and heavy metal mobility in long-term contaminated soils after addition of EDTA and EDDS. Ecol. Eng. 37, 1064–1071. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.08.004>
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta 27, 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Murphy, K.R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R.K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S.J., 2011. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: Toward a unified PARAFAC model. Environ. Sci. Technol. 45, 2909–2916. <https://doi.org/10.1021/es103015e>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Waite, T.D., Ruiz, G.M., 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. Mar. Chem. 108, 40–58. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.10.003>
- Nakhle, K., 2004. Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises: apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes). Université Paris 7.
- Nassif, N., 2010. Studying Heavy Metals in Sediments Layers along Selected Sites on the Lebanese Coast. J. Water Resour. Prot. 02, 48–60.

<https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.21006>

Nicholls, J.C., Trimmer, M., 2009. Widespread occurrence of the anammox reaction in estuarine sediments. *Aquat. Microb. Ecol.* 55, 105–113. <https://doi.org/10.3354/ame01285>

Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012. Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Res.* 46, 6625–6637. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.031>

Nisbet, M., Verneaux, J., 1970. Composantes chimiques des eaux courantes. Discussion et proposition de classes en tant que bases d'interprétation des analyses chimiques. *Ann. Limnol.* 6, 161–190. <https://doi.org/10.1051/limn/1970015>

Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chem. Geol.* 285, 15–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>

Otero, M., Mendonça, A., Válega, M., Santos, E.B.H., Pereira, E., Esteves, V.I., Duarte, A., 2007. Fluorescence and DOC contents of estuarine pore waters from colonized and non-colonized sediments: Effects of sampling preservation. *Chemosphere* 67, 211–220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.044>

Ouba, A., 2016. Variabilité saisonnière et interannuelle (2000-2013) de l'abondance, de la biomasse et du spectre de taille du zooplancton dans le bassin Levantin. Université Pierre et Marie Curie.

Oursel, B., 2013. Transferts et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière. Impact d'une grande agglomération méditerranéenne. Université de Toulon.

Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y., 2013. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.023>

Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanović, D., Durrieu, G., Syaktid, A.D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y., 2014. Behaviour and fate of urban particles in coastal waters:

- Settling rate, size distribution and metals contamination characterization. *Estuar.Coast.Shelf Sci.* 138, 14–26.
- Painter, S.C., Lapworth, D.J., Woodward, E.M.S., Kroeger, S., Evans, C.D., Mayor, D.J., Sanders, R.J., 2018. Terrestrial dissolved organic matter distribution in the North Sea. *Sci. Total Environ.* 630, 630–647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.237>
- Palmiéri, J., 2014. Modélisation biogéochimique de la mer Méditerranée avec le modèle régional couplé NEMO-MED12/PISCES. Université de Versailles-Saint-Quentin.
- Pan, K., Wang, W.X., 2012. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Sci. Total Environ.* 421–422, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.03.013>
- Pang, H.J., Lou, Z.H., Jin, A.M., Yan, K.K., Jiang, Y., Yang, X.H., Arthur Chen, C.T., Chen, X.G., 2015. Contamination, distribution, and sources of heavy metals in the sediments of Andong tidal flat, Hangzhou bay, China. *Cont. Shelf Res.* 110, 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2015.10.002>
- Papadimitriou, S., Kennedy, H., Bentaleb, I., Thomas, D.N., 2002. Dissolved organic carbon in sediments from the eastern North Atlantic. *Mar. Chem.* 79, 37–47.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765–1781. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00124-8)
- Pasqueron de Fommervault, O., Migon, C., D’Ortenzio, F., Ribera d’Alcalà, M., Coppola, L., 2015. Temporal variability of nutrient concentrations in the northwestern Mediterranean sea (DYFAMED time-series station). *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 100, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.02.006>
- Pattan, J.N., Parthiban, G., Gupta, S.M., Mir, I.A., 2012. Fe speciation and Fe/Al ratio in the sediments of southeastern Arabian Sea as an indicator of climate change. *Quat. Int.* 250, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.08.007>
- Paul, C.J., Ford, R.G., Wilkin, R.T., 2009. Assessing the selectivity of extractant solutions for

- recovering labile arsenic associated with iron (hydr)oxides and sulfides in sediments. *Geoderma* 152, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.026>
- Peña-Icart, M., Villanueva Tagle, M.E., Alonso-Hernández, C., Rodríguez Hernández, J., Behar, M., Pomares Alfonso, M.S., 2011. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Mar. Environ. Res.* 72, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2011.05.005>
- Peng, J. feng, Song, Y. hui, Yuan, P., Cui, X. yu, Qiu, G. lei, 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* 161, 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.061>
- Pitta, E., Zeri, C., Tzortziou, M., Mousdis, G., Scoullou, M., 2017. Seasonal variations in dissolved organic matter composition using absorbance and fluorescence spectroscopy in the Dardanelles Straits – North Aegean Sea mixing zone. *Cont. Shelf Res.* 149, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.07.013>
- Pouget, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., 2014. Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay , France). *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2576-6>
- Prajith, A., Rao, V.P., Chakraborty, P., 2016. Distribution, provenance and early diagenesis of major and trace metals in sediment cores from the Mandovi estuary, western India. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 170, 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.01.014>
- Provenzano, M.R., D’Orazio, V., Jerzykiewicz, M., Senesi, N., 2004. Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources. *Chemosphere* 55, 885–892. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.040>
- Qian, Y., Zhang, W., Yu, L., Feng, H., 2015. Metal Pollution in Coastal Sediments. *Curr. Pollut. Reports* 1, 203–219. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0018-9>
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2889–2896. <https://doi.org/DOI: 10.1021/es0112801>

- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J., Elbaz-poulichet, F., 2014. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb , Zn , Cd , Tl , Hg) and metalloid (As , Sb) enrichment in sediments of the Gardon River , Southern France. *Sci. Total Environ.* 481, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.078>
- Rich, J.J., Dale, O.R., Song, B., Ward, B.B., 2008. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in Chesapeake Bay sediments. *Microb. Ecol.* 55, 311–320. <https://doi.org/10.1007/s00248-007-9277-3>
- Ridgwell, A., Arndt, S., 2014. Why Dissolved Organics Matter: DOC in Ancient Oceans and Past Climate Change, in: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. pp. 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00001-7>
- Rigaud, S., 2011. Dynamique et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sédiments de l'étang de Berre. Université Paul Cezanne.
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Appl. Geochemistry* 31, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.003>
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Nerini, D., Picon, P., Garnier, J.M., 2011. Reconstructing historical trends of Berre lagoon contamination from surface sediment datasets: Influences of industrial regulations and anthropogenic silt inputs. *J. Environ. Manage.* 92, 2201–2210. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.002>
- Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1997. Pore-water silver concentration gradients and benthic fluxes from contaminated sediments of San Francisco Bay, California, U.S.A. *Mar. Chem.* 56, 15–26. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00086-2)
- Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1994. Benthic lead fluxes in San Francisco Bay, California, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3307–3313. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90059-0)
- Robador, A., Brüchert, V., Steen, A.D., Arnosti, C., 2010. Temperature induced decoupling of enzymatic hydrolysis and carbon remineralization in long-term incubations of Arctic and

- temperate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2316–2326.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.022>
- Robinson, A.R., Leslie, W.G., Theocharis, A., Lascaratos, A., 2001. Mediterranean Sea Circulation, in: *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Elsevier, pp. 710–725.
<https://doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00376-3>
- Rolison, J.M., Middag, R., Stirling, C.H., Rijkenberg, M.J.A., de Baar, H.J.W., 2015. Zonal distribution of dissolved aluminium in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 177, 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.05.001>
- Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J.L., Bouloubassi, I., Buscail, R., Saragoni, G., 2006. Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach. *Cont. Shelf Res.* 26, 1843–1857.
<https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.04.010>
- Ruilian, Y.U., Xing, Y., Yuanhui, Z., Gongren, H.U., Xianglin, T.U., 2008. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *J. Environ. Sci.* 20, 664–669.
- Rullkötter, J., 2006. Organic Matter: The Driving Force for Early Diagenesis, in: *Marine Geochemistry, Second Edition*. pp. 125–168. https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_4
- Rysgaard, S., Glud, R.N., Risgaard-Petersen, N., Dalsgaard, T., 2004. Denitrification and anammox activity in Arctic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1493–1502.
<https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.5.1493>
- Saager, P.M., Schijf, J., De Baar, H.J.W., 1993. Trace-metal distributions in seawater and anoxic brines in the eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1419–1432.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90003-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90003-F)
- Sakellariadou, F., 2016. Geochemical study of the mobile metal/metalloid fraction and the fluorescent properties of the aqueous extracts of dissolved organic matter present in marine sediments from the Messiniakos gulf at the southern part of Greece. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 7, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.05.002>
- Santinelli, C., Sempéré, R., Wambeke, F. Van, Charriere, B., Seritti, A., 2012. Organic carbon dynamics in the Mediterranean Sea : An integrated study. *Global Biogeochem. Cycles* 26,

1–13. <https://doi.org/10.1029/2011GB004151>

Santos-Echeandia, J., Prego, R., Cobelo-García, A., Millward, G.E., 2009. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). *Mar. Chem.* 117, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.001>

Sanudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, A.R., 1996. Trace metal concentrations in the surf zone and in coastal waters off Baja California, Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1575–1580. <https://doi.org/10.1021/es9505560>

Savenko, A. V., Savenko, V.S., 2009. The solubility of CdCO₃ and the physicochemical properties of Cd in seawater. *Geochemistry Int.* 47, 835–838. <https://doi.org/10.1134/S0016702909080072>

Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Galgani, F., Buosi, C., Ibba, A., Cherchi, A., 2016. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. *Mar. Pollut. Bull.* 111, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.029>

Scholz, F., Neumann, T., 2007. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Mar. Chem.* 107, 516–532. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.08.005>

Seaton, P.J., Kieber, R.J., Willey, J.D., Avery, G.B., Dixon, J.L., 2013. Seasonal and temporal characterization of dissolved organic matter in rainwater by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Atmos. Environ.* 65, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.026>

Sempéré, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., Cauwet, G., 2000. Carbon inputs of the Rhone River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 669–681. <https://doi.org/10.1029/1999GB900069>

Seritti, A., Morelli, E., Nannicini, L., Scarano, G., 1990. Trace metals in the western mediterranean sea, in: *Toxicological & Environmental Chemistry*. pp. 87–93. <https://doi.org/10.1080/02772249009357592>

- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M., Matejka, G., 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. *Rev. des Sci. l'eau* 7, 343–365.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1233–1246. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90149-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90149-F)
- Shi, R., Xu, S., Qi, Z., Zhu, Q., Huang, H., Weber, F., 2019. Influence of suspended mariculture on vertical distribution profiles of bacteria in sediment from Daya Bay, Southern China. *Mar. Pollut. Bull.* 146, 816–826. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.043>
- Shulkin, V., Tishchenko, P., Semkin, P., Shvetsova, M., 2018. Influence of river discharge and phytoplankton on the distribution of nutrients and trace metals in Razdolnaya River estuary, Russia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 211, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.09.024>
- Sierra, M.M.D., Donard, O.F.X., Etcheber, H., Soriano-Sierra, E.J., Ewald, M., 2001. Fluorescence and DOC contents of pore waters from coastal and deep-sea sediments in the Gulf of Biscay. *Org. Geochem.* 32, 1319–1328. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00100-0)
- Sigg, L., Behra, P., Werner, S., 2014. *Chimie des milieux aquatiques*, 5e édition. ed, Dunod. Dunod.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 1992. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments - A tributary of the Ganges, India. *J. Hydrol.* 312, 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.01.021>
- Skrabal, S.A., Terry, C.M., 2002. Distributions of dissolved titanium in porewaters of estuarine and coastal marine sediments. *Mar. Chem.* 77, 109–122.
- Sleighter, R.L., Hatcher, P.G., 2008. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh

- resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Mar. Chem. 110, 140–152. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.04.008>
- SOER/ECODIT, 2001. Lebanon State of the Environment Report.
- Sohrin, Y., Bruland, K.W., 2011. Global status of trace elements in the ocean. Trends Anal. Chem. 30, 1291–1307. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.03.006>
- Somot, S., 2005. Modélisation climatique du bassin méditerranéen : variabilité et scénarios de changement climatique. Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis : a tutorial. Limnol. Oceanogr. 6, 572–579.
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005a. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. Limnol. Oceanogr. 50, 1415–1426. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.5.1415>
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005b. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. Limnol. Oceanogr. 50, 686–697. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. Mar. Chem. 82, 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)
- Stephenson, A., Labounskaia, I., Stringer, R., 1998. Heavy metal and organic screen analysis of environmental and waste samples associated with industrial activities in Lebanon, September 1997. Greenpeace Research Laboratory, University of Exeter, UK.
- Sutherland, A.R., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ. Geol. 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Symader, W., Bierl, R., Kurtenbach, A., Krein, A., 2007. Transport indicators, in: Environmental Science and Engineering (Subseries: Environmental Science). pp. 269–304. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34785-9_7

- Tankere-Muller, S., Zhang, H., Davison, W., Finke, N., Larsen, O., Stahl, H., Glud, R.N., 2007. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Mar. Chem.* 106, 192–207. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.04.005>
- Tankere, S.P.C., Price, N.B., Statham, P.J., 2000. Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea. *J. Mar. Syst.* 25, 269–286.
- Tankere, S.P.C., Statham, P.J., 1996. Distribution of Dissolved Cd , Cu , Ni and Zn in the Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 623–630.
- Taylor, K.G., Boulton, S., 2007. The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus : A study of a contaminated urban freshwater sediment. *Appl. Geochemistry* 22, 1344–1358. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.008>
- Temino-Boes, R., Romero, I., Pachés, M., Martínez-Guijarro, R., Romero-Lopez, R., 2019. Anthropogenic impact on nitrification dynamics in coastal waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 145, 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.013>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Tessier, E., 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Université de Toulon.
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J.U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2075–2086. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.07.022>
- Thomson, J., Brown, L., Nixon, S., Cook, G.T., Mackenzie, A.B., 2000. Bioturbation and Holocene sediment accumulation fluxes in the north-east Atlantic Ocean (Benthic Boundary Layer experiment sites). *Mar. Geol.* 169, 21–39.
- Tovar-Sánchez, A., Basterretxea, G., Ben Omar, M., Jordi, A., Sánchez-Quiles, D., Makhani, M., Mouna, D., Muya, C., Anglès, S., 2016. Nutrients, trace metals and B-vitamin composition

- of the Moulouya River : A major North African river discharging into the Mediterranean Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 176, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.006>
- Tovar-Sánchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, A.R., 2004. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 60, 717–728. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.03.010>
- Tremblay, L., Gagné, J.P., 2007. Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Québec. *Org. Geochem.* 38, 682–699. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.11.003>
- Tueros, I., Rodríguez, J.G., Borja, A., Solaun, O., Valencia, V., Millán, E., 2008. Dissolved metal background levels in marine waters, for the assessment of the physico-chemical status, within the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 407, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.026>
- Ujević, I., Odžak, N., Barić, A., 2000. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Water Res.* 34, 3055–3061. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00376-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00376-0)
- UN/MAP, 2017. Barcelona Convention - Mediterranean 2017 Quality Status Report.
- UNEP/MAP, 2016. Mediterranean Strategy for Sustainable Development 2016-2025: Investing in environmental sustainability to achieve social and economic development. Plan Bleu, Regional Activity Centre, Valbonne.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the bcr of the commission of the european communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135–151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
- Vandenhecke, J., Waeles, M., Cabon, J.Y., Garnier, C., Riso, R.D., 2010. Inorganic arsenic speciation in the waters of the Penzé estuary (NW France): Seasonal variations and fluxes to the coastal area. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 90, 221–230.

<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.09.003>

Vignudelli, S., Santinelli, C., Murru, E., Nannicini, L., Seritti, A., 2004. Distributions of dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 60, 133–149. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2003.11.023>

Wang, Y., Ling, M., Liu, R., Yu, P., Tang, A., Luo, X., Ma, Q., 2017. Distribution and source identification of trace metals in the sediment of Yellow River Estuary and the adjacent Laizhou Bay. *Phys. Chem. Earth* 97, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.02.002>

Wang, Z.L., Liu, C.Q., 2003. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China. *Chem. Geol.* 202, 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.05.001>

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/es030360x>

Weng, L., Temminghoff, E.J.M., Lofts, S., Tipping, E., Riemsdijk, W.H. VAN, 2002. Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4804–4810. <https://doi.org/10.1021/es0200084>

Wickland, K.P., Neff, J.C., Aiken, G.R., 2007. Dissolved organic carbon in Alaskan boreal forest: Sources, chemical characteristics, and biodegradability. *Ecosystems* 10, 1323–1340. <https://doi.org/10.1007/s10021-007-9101-4>

Williams, M.R., Millward, G.E., Nimmo, M., Fones, G., 1998. Fluxes of Cu, Pb and Mn to the north-eastern Irish Sea: The importance of sedimental and atmospheric inputs. *Mar. Pollut. Bull.* 36, 366–375. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00199-4)

Yan, C., Liu, H., Sheng, Y., Huang, X., Nie, M., Huang, Q., Baalousha, M., 2018. Fluorescence

- characterization of fractionated dissolved organic matter in the five tributaries of Poyang Lake, China. *Sci. Total Environ.* 637–638, 1311–1320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.099>
- Yuan, D., Guo, X., Wen, L., He, L., Wang, J., Li, J., 2015. Detection of Copper (II) and Cadmium (II) binding to dissolved organic matter from macrophyte decomposition by fluorescence excitation- emission matrix spectra combined with parallel factor analysis. *Environ. Pollut.* 204, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.030>
- Yucel, N., 2018. Spatio-temporal variability of the size-fractionated primary production and chlorophyll in the Levantine Basin (northeastern Mediterranean). *Oceanologia* 60, 288–304. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2017.12.003>
- Zepp, R.G., Sheldon, W.M., Moran, M.A., 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: Correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices. *Mar. Chem.* 89, 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>
- Zhang, C., Yu, Zhi-gang, Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.* 73, 270–281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>
- Zhang, H., Zhao, F.J., Sun, B., Davison, W., Mcgrath, S.P., 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2602–2607. <https://doi.org/10.1021/es000268q>
- Zhang, H.A.O., Van Den Berg, C.M.G., Wollast, R., 1990. The Determination of Interactions of Cobalt (II) with Organic Compounds in Seawater using Cathodic Stripping Voltammetry. *Mar. Chem.* 28, 285–300.
- Zhang, P., Liu, A., Huang, P., Min, L., Sun, H., 2020. Sorption and molecular fractionation of biochar-derived dissolved organic matter on ferrihydrite. *J. Hazard. Mater.* 392, 122260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122260>
- Zhao, H., 2011. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. Université de Toulon.

Zinkutė, R., Taraškevičius, R., Radzevičius, A., 2005. Trace Elements in the Environment. Polish Geol. Inst. Spec. Pap. 17, 94–99.

Zsolnay, Á., 2003. Dissolved organic matter: Artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187–209. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00361-0)

Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., 1998. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of DOM in soils subjected do drying. *Chemosphere* 38, 45–50. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00166-0)

Annexes

Annexe chapitre II

Annexe II-1 : Exemple des valeurs obtenues et les valeurs recommandées dans les sédiments certifiés.

PACS2	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ag ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni	U
Valeur mesurée	4.5 ± 0.3	426.6 ± 11.7	4.6 ± 0.2	1.3 ± 0.2 0.2	2.6 ± 0.4 0.4	223.6 ± 43.2	88.0 ± 3.7	12.02 ± 0.99	401.2 ± 47.6	30.8 ± 3.2	60.8± 3.3	2.4 ± 0.4
Valeur certifiée	6.62 ± 0.32	440 ± 19	4.09 ± 0.06	1.22 ± 0.14	2.11 ± 0.15	183 ± 8	90.7 ± 4.6	11.5 ± 0.3	310 ± 12	26.2 ± 1.5	39.5 ± 2.3	3.0

Annexe II-2 : Concentrations d'éléments dans le blanc ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et limites calculées de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) pour les échantillons d'eaux.

Éléments	blanc	LOD	LOQ
Ag	0.002	0.001	0.003
Al	0.5	0.3	1
As	0.002	0.003	0.01
Cd	0.001	0.001	0.003
Co	0.001	0.002	0.006
Cr	0.005	0.003	0.01
Fe	0.02	0.02	0.06
Li	0.005	0.002	0.006
Mn	0.005	0.003	0.01
Mo	0.005	0.003	0.01
Ni	0.001	0.001	0.003
Pb	0.001	0.001	0.003
Ti	0.05	0.03	0.1
U	0.001	0.001	0.003
Zn	0.010	0.005	0.015

Annexes résultats

Annexe A : Minimum et maximum des concentrations de métaux traces ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) mesurées dans les sédiments superficiels fluviaux (la rivière de Beyrouth et le Las) et dans les sédiments marins dans les deux sites : la baie de St-Georges et la rade de Toulon.

Sites	Cr	Co	Ni	Ag	Cu	As	Cd	Pb	Hg
Rivière Beyrouth - Liban	23.1 - 52.5	6.4 - 26.8	28.1 - 51.1	0.2 - 0.3	8.4 - 16.8	3.5 - 14.7	0.1 - 0.2	3.1 - 14.3	0.01 - 0.03
Le Las - France	13.5 - 27.8	5.3 - 13.3	8.1 - 12.8	-	19.8 - 62.9	2.8 - 3.8	0.6 - 0.7	50.7 - 86.1	0.03 - 0.1
Baie de St- Georges - Liban	50.7-149.9	9.0-22.3	26.5-72.4	0.4-1.7	18.6 -77.3	3.1-17.9	0.2-0.5	10.8-97.4	0.02- 0.24
Rade de Toulon - France	39.4 -86.5	14.1 - 134.2	18.1 - 41.6	-	105.8 - 854.7	16.3 - 50.7	0.4 - 1.4	134.7 - 266.3	2.1 - 6.1

Annexe B : Valeurs moyennes en ETMM dans les carottes sédimentaires collectées dans la baie de St-Georges (D0 à D2) et la petite rade de Toulon - France (LAS1 à LAS4).

	Ag ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
D0 (8)	0.7 ± 0.7	8.2 ± 1.2	0.4 ± 0.03	99.5 ± 7.0	14.9 ± 1.5	47.5 ± 10.8	0.1 ± 0.03	35.2 ± 5.5
D1 (15)	1.5 ± 0.5	12.9 ± 2.2	0.7 ± 0.2	189.2 ± 52.5	19.78 ± 3.5	96.7 ± 16	0.2 ± 0.05	92.1 ± 18.6
D2 (15)	2.9 ± 1.3	15.3 ± 1.89	0.7 ± 0.3	182.6 ± 19.3	18.3 ± 2.2	93.2 ± 32.1	0.4 ± 0.1	118.4 ± 75.9
LAS1 (20)	0.6 ± 0.4	5.3 ± 1.4	2.2 ± 0.9	27.4 ± 10.2	3.3 ± 0.9	75.2 ± 24.6	0.4 ± 0.1	150.9 ± 56.4
LAS2 (25)	1.3 ± 1.2	16.0 ± 11.4	0.8 ± 0.3	33.3 ± 17.3	3.1 ± 1.5	56.2 ± 21.1	4.6 ± 4.9	120.4 ± 54.8
LAS3 (16)	2.0 ± 1.2	31.6 ± 6.4	0.7 ± 0.3	54.8 ± 8.0	5.5 ± 1.2	115.6 ± 43.5	7.9 ± 4.2	231.3 ± 79.0
LAS4 (20)	2.9 ± 1.4	32.8 ± 5.4	0.7 ± 0.5	82.3 ± 14.5	12.6 ± 2.0	227.6 ± 54.7	6.0 ± 1.8	277.2 ± 141.2

Entre () : nombre des échantillons/couche sédimentaire par carotte

Annexe C : Concentrations moyennes en ETMM dissous dans les eaux de surface (fluviale ou marine) à Beyrouth et à Toulon.

Sites	Cr (nM)	Co (nM)	Ni (nM)	Cu (nM)	As (nM)	Pb (nM)
Rivière Beyrouth - Liban	185.2 ± 188.8	10.7 ± 9.0	128.5 ± 74.3	57.4 ± 16.7	13.1 ± 15.7	2.6 ± 0.9
Le Las - France	2.8 ± 1.2	0.67 ± 0.04	4.3 ± 2.4	7.9 ± 3.5	2.6 ± 0.6	0.4 ± 0.2
Baie de St- Georges - Liban	13.0 ± 9.7	2.8 ± 1.3	27.7 ± 11.1	10.9 ± 6.7	21.1 ± 4.2	1.1 ± 0.7
Rade de Toulon - France	3.9 ± 0.8	0.2 ± 0.1	6.6 ± 0.6	19.9 ± 2.4	22.3 ± 1.5	1.1 ± 0.1

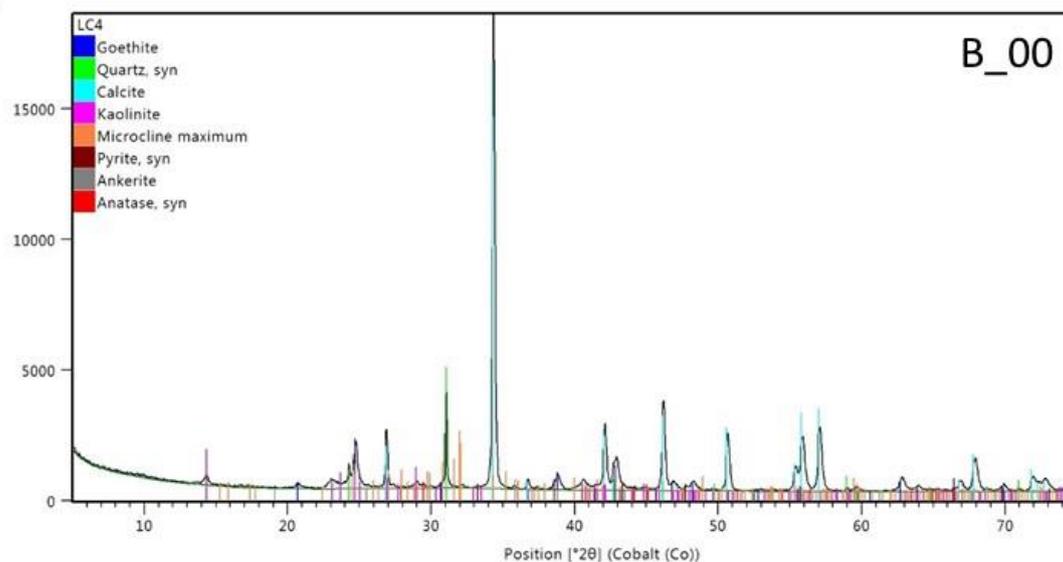
Annexes section III.1

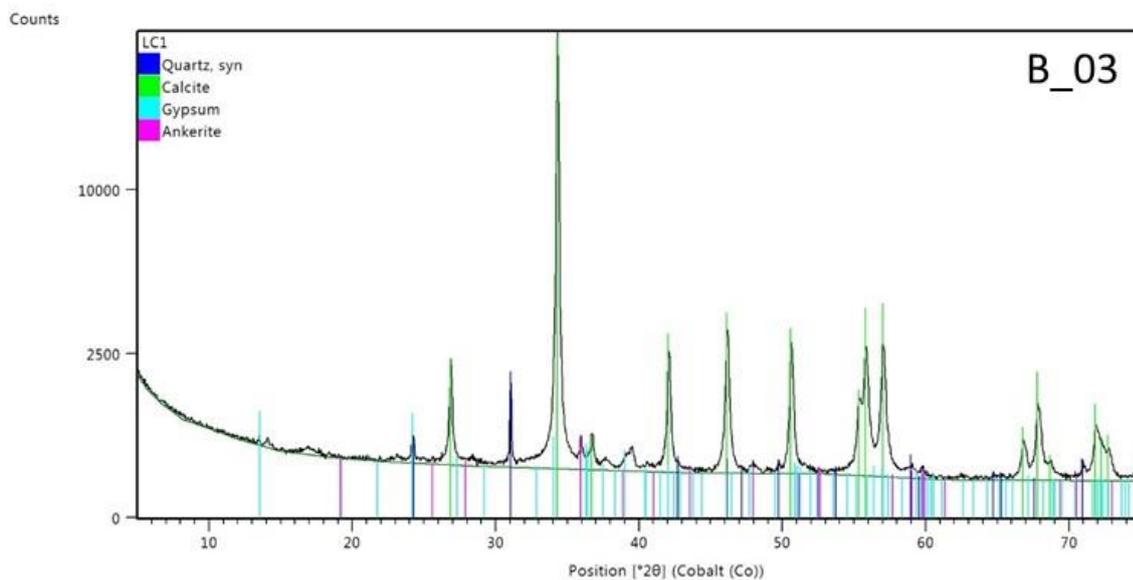
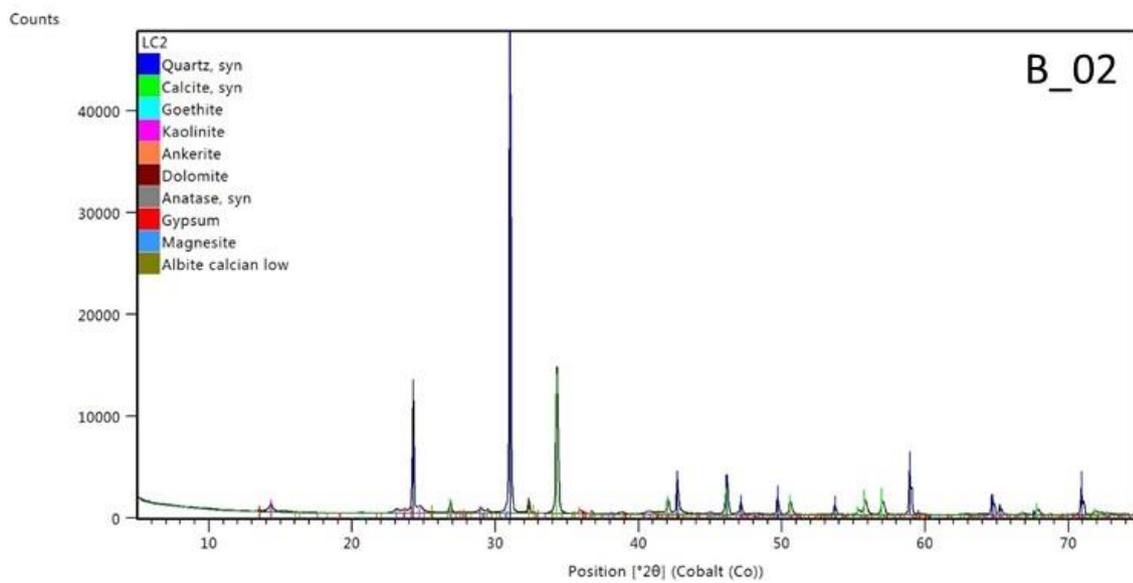
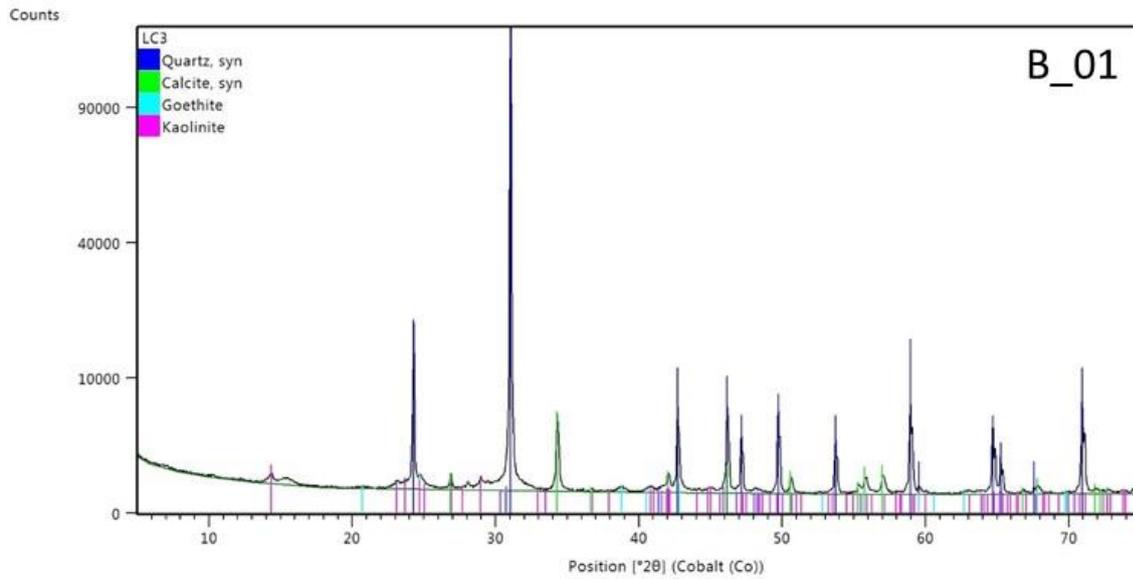
Annexe III.1-1 : la composition des sédiments superficiels le long du transect (fluvial et marin) dans la baie de St-Georges. Les minéraux en rouges et en bold sont les minéraux majoritaires dans les sédiments étudiés.

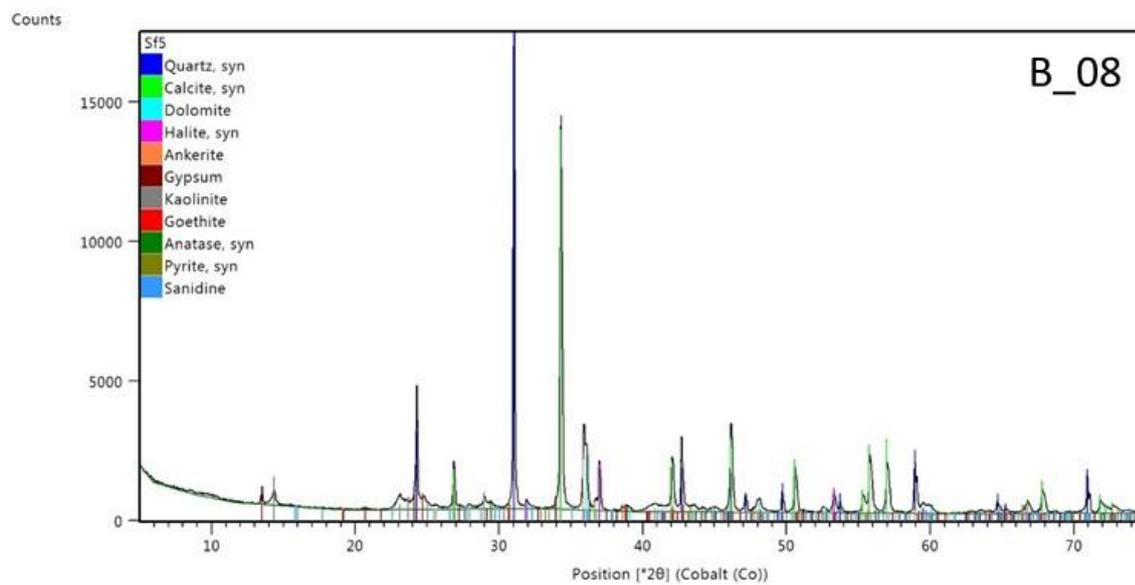
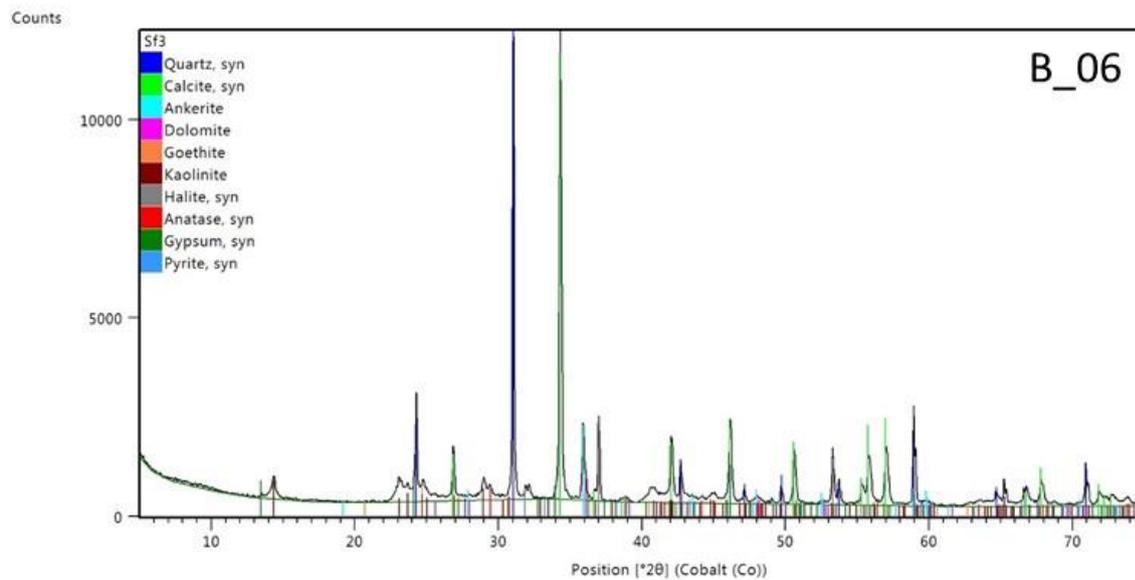
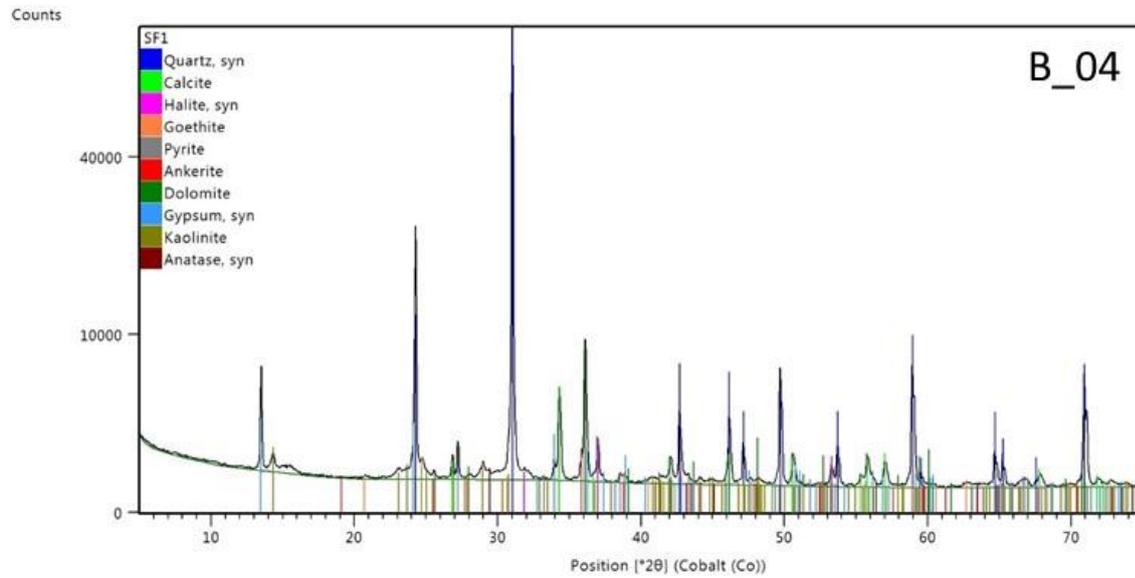
Sites	Minéralogie
B_00	Goethite, Quartz, Calcite , Kaolinite, Microcline, Pyrite, Ankerite et Anastase
B_01	Quartz, Calcite , Goethite et Kaolinite
B_02	Quartz, Calcite , Goethite, Kaolinite, Ankerite, Dolomite, Anastase, Gypse, Magnésite et Albite
B_03	Quartz, Calcite , Gypse, Ankerite
B_04	Quartz, Calcite , Halite, Goethite, Pyrite, Ankerite, Dolomite, Gypse, Kaolinite et Anastase
B_06	Quartz, Calcite , Ankerite, Dolomite, Goethite, Kaolinite, Halite, Anastase, Gypse et Pyrite
B_08	Quartz, Calcite , Dolomite, Halite, Ankerite, Gypse, Kaolinite, Goethite, Anastase, Pyrite et Sanidine
B_10	Quartz, Calcite , Halite, Gypse, Dolomite, Ankerite, Kaolinite, Pyrite, Anastase et Goethite
B_12	Quartz, Calcite , Halite, Dolomite, Gypse, Kaolinite, Ankerite, Muscovite, Goethite, Pyrite et Anastase

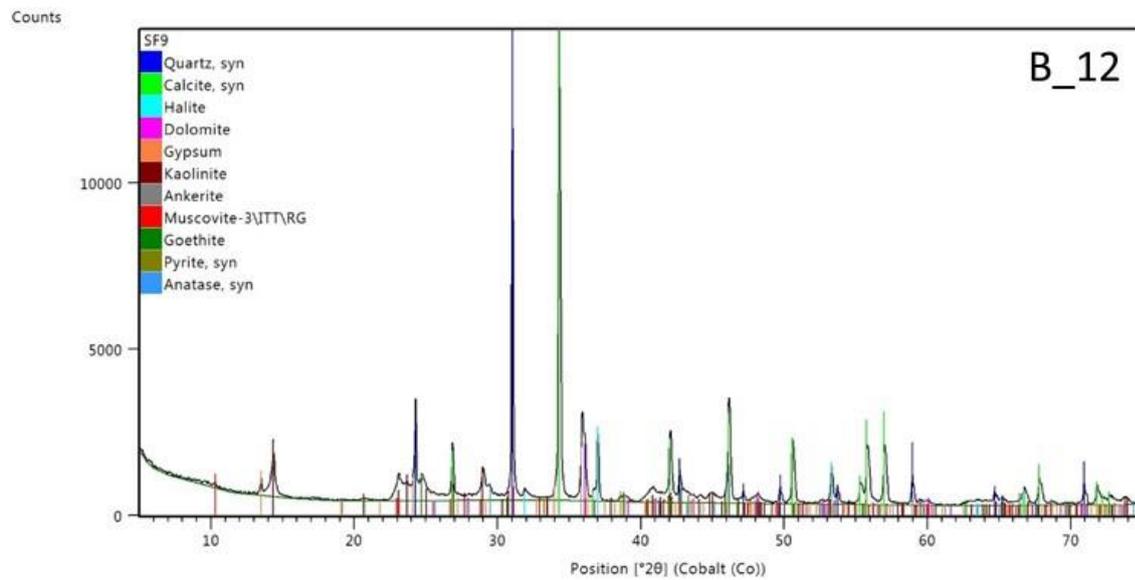
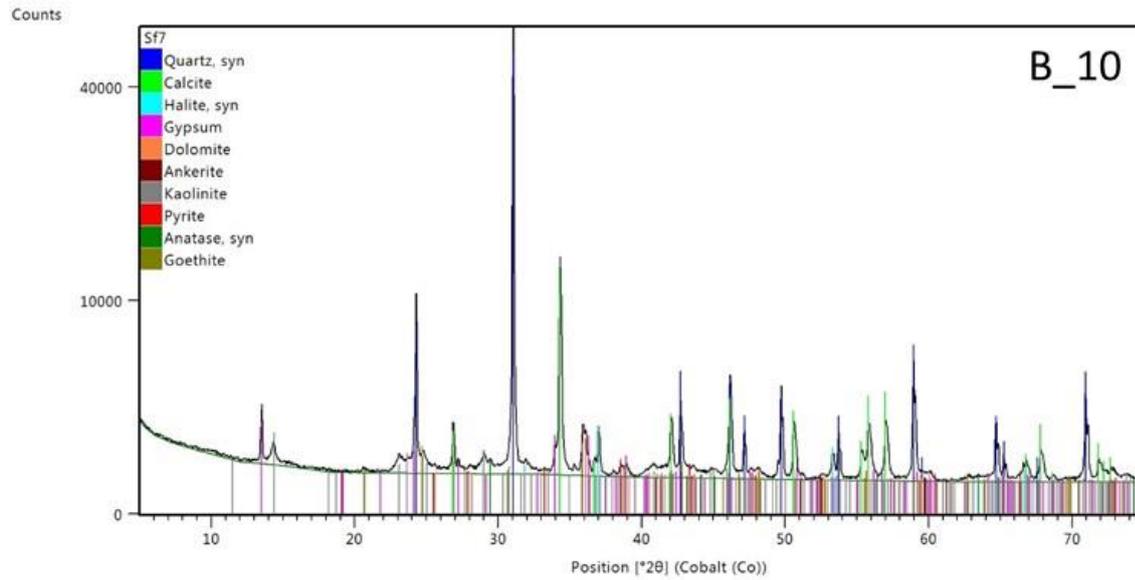
Annexe III.1-2 : Diffractogrammes montrant les différentes phases dominantes dans les sédiments de surface du transect (de B_00 à B_03 sur la partie fluviale et B_04, B_06, B_08, B_10 et B_12 sur la partie marine) étudiés.

Counts







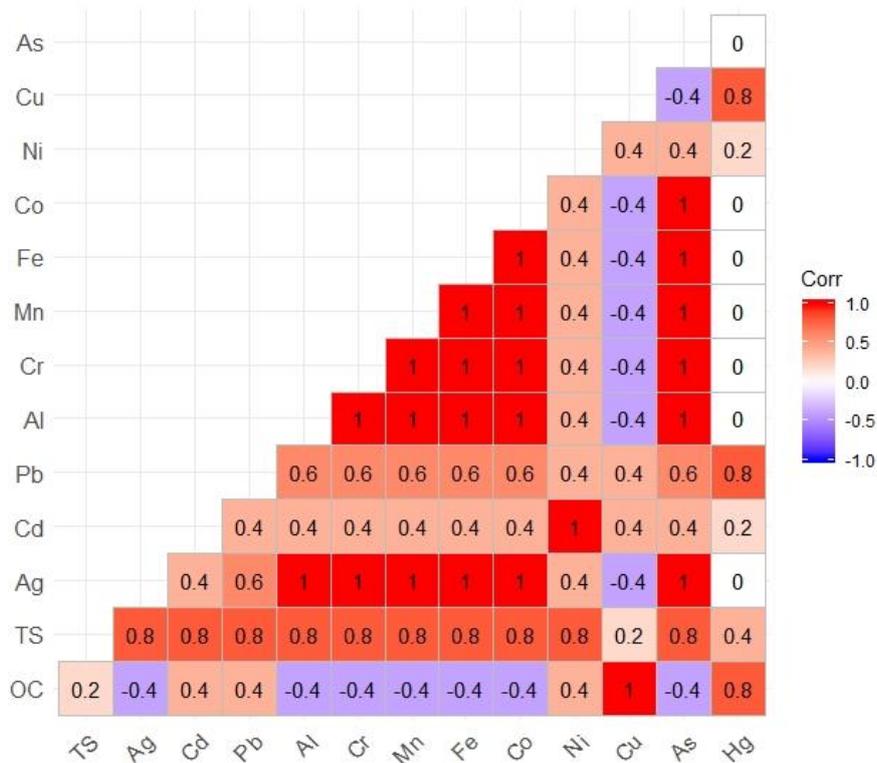


Annexe III.1-3: Les valeurs des facteurs d'enrichissement dans les sédiments du transect (fluvial et marin) à Beyrouth

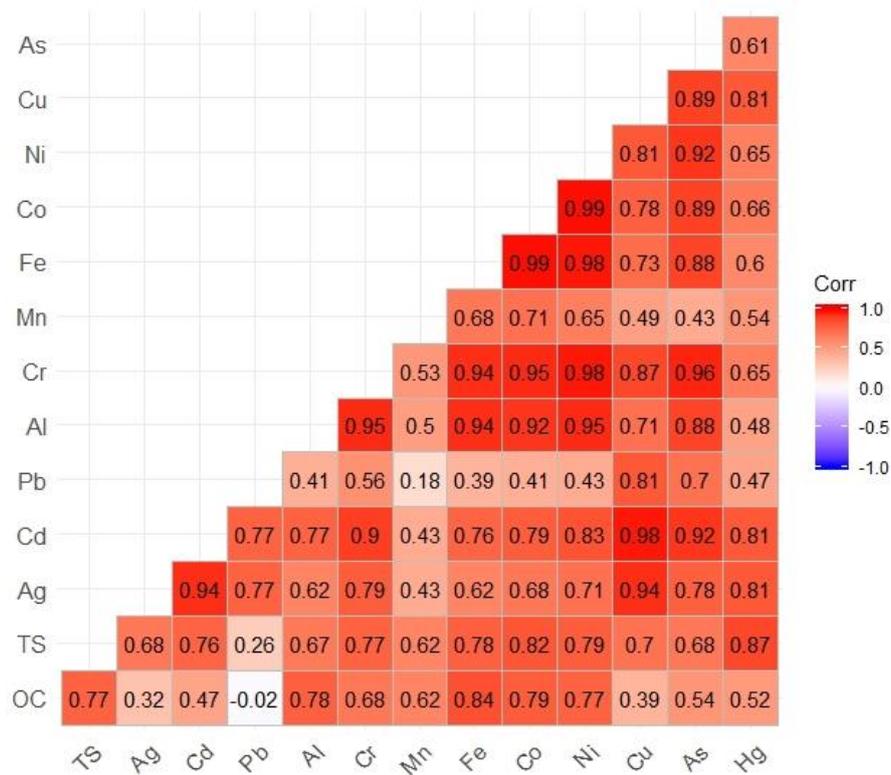
Site	Cr	Ni	Ag	Cu	Cd	Pb	Hg
B_00	0.61	1.11	4.54	1.01	1.49	0.66	0.30
B_01	0.65	0.84	4.04	1.31	1.27	0.49	0.30
B_02	0.62	0.75	4.85	1.67	1.38	1.82	1.48
B_03	0.45	1.19	4.85	3.16	2.39	0.61	0.52
B_04	0.86	0.83	8.12	3.03	2.11	1.79	4.70
B_05	0.77	0.74	5.89	2.34	1.35	1.64	2.81
B_06	0.54	0.49	4.93	2.19	1.47	1.22	2.65
B_07	0.64	0.57	4.94	2.63	1.90	2.38	1.43
B_08	0.62	0.53	4.51	2.49	1.72	2.36	1.48
B_09	0.86	0.61	10.83	3.26	2.17	3.98	0.80
B_10	0.92	0.71	13.80	5.32	3.07	7.89	4.90
B_11	0.75	0.54	12.27	4.25	2.16	5.43	4.84
B_12	0.47	0.42	3.50	1.70	1.12	1.21	1.20
B_13	0.44	0.40	3.47	1.60	1.12	1.08	1.21

1. Bleu : <2, carence à faible enrichissement
2. Vert: 2 > - < 5, enrichissement modéré
3. Jaune: 5 > - < 20, enrichissement important
4. Orange : 20 > - < 40, enrichissement élevé
5. Rouge : > 40, enrichissement extrêmement élevé

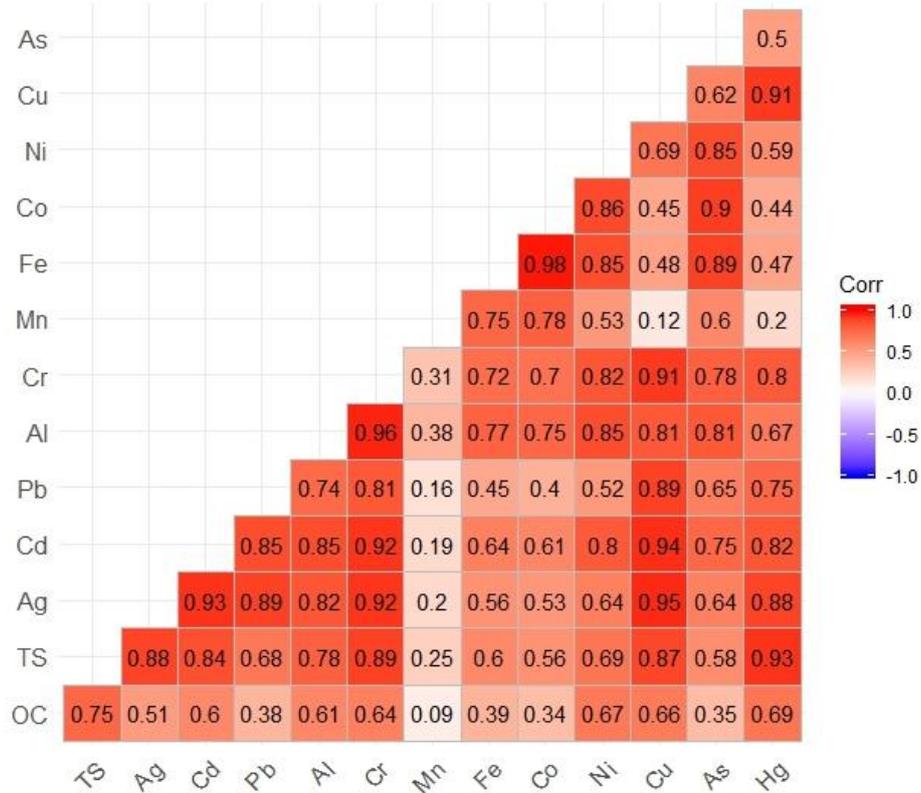
Annexe III.1-4: Tableau de corrélation de tous les éléments étudiés dans les sédiments superficiels le long du transect fluvial.



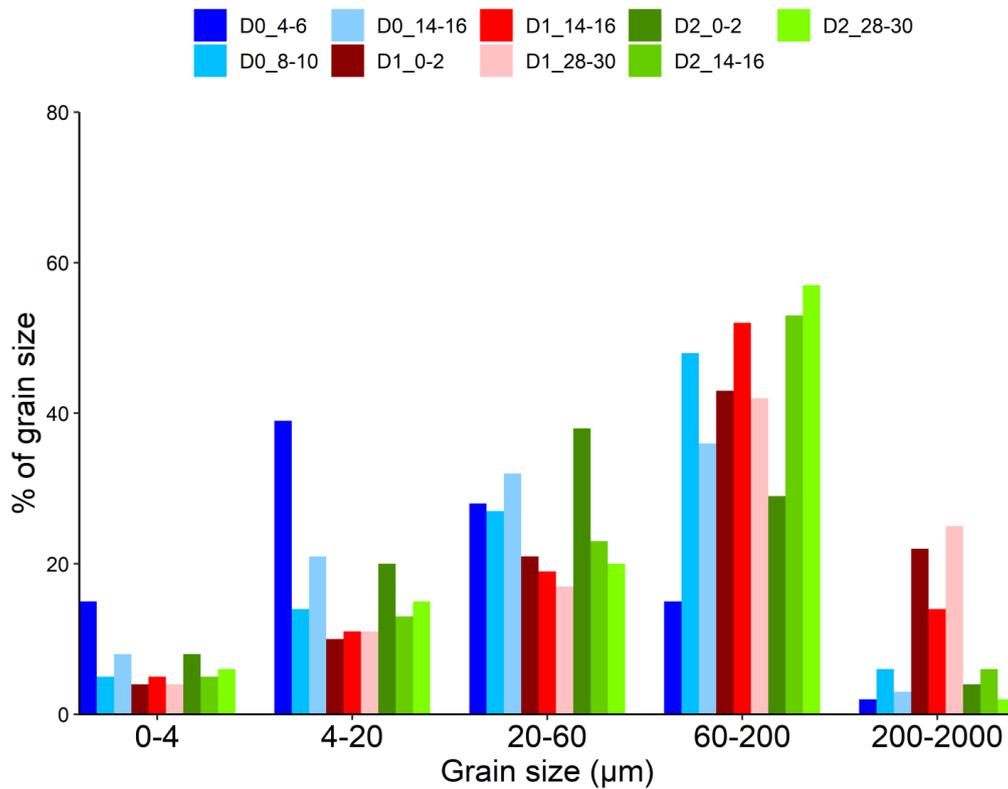
Annexe III.1-5 : Tableau de corrélation de tous les éléments étudiés dans les sédiments superficiels le long du transect fluvial.



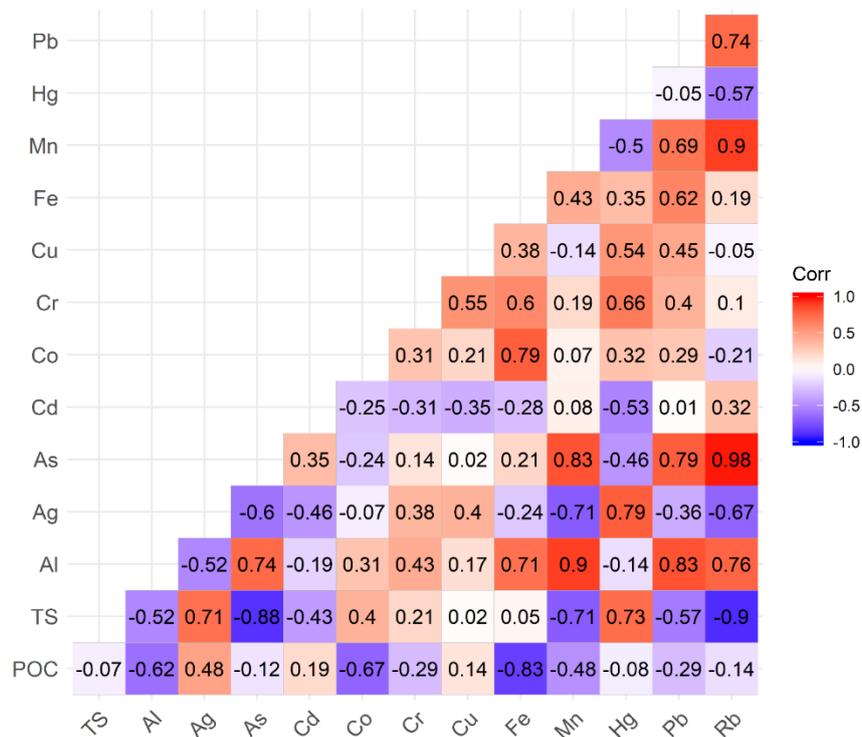
Annexe III.1-6: Tableau de corrélation de tous les éléments étudiés dans les sédiments superficiels.



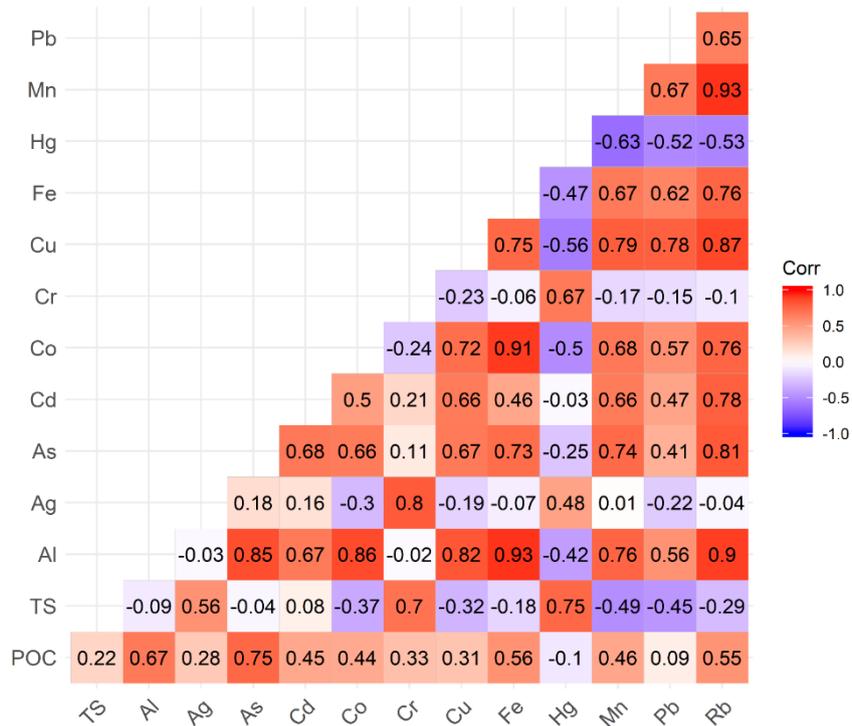
Annexes section III.2



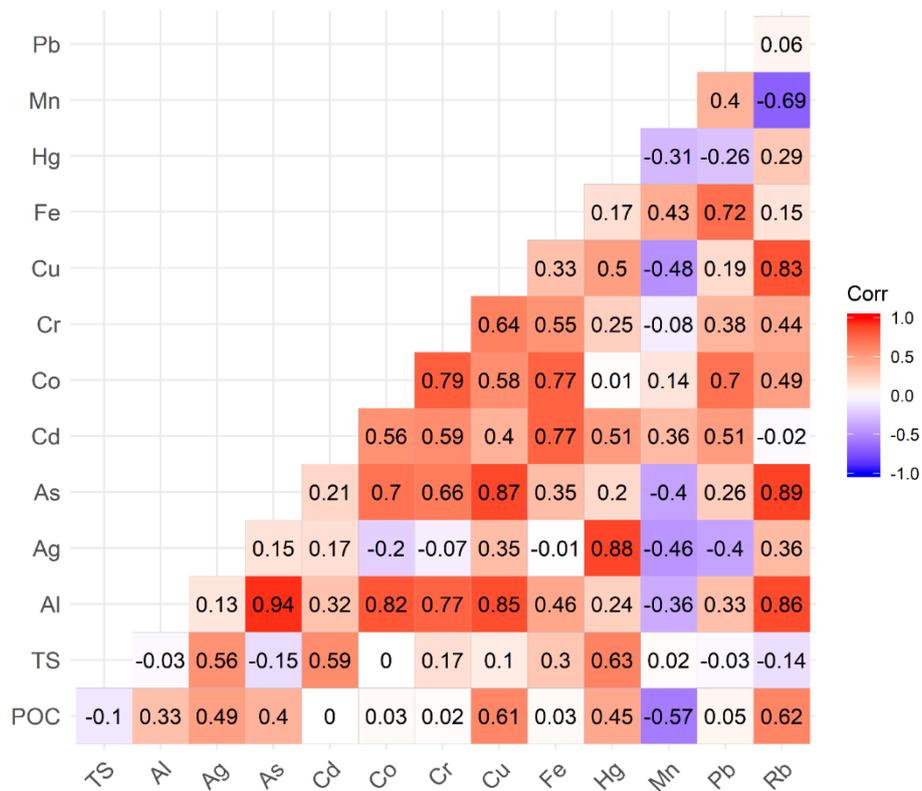
Supplementary information 1: Percentage of grain size in superficial, middle and deep layers in the four sediment cores D0, D1 and D2.



Supplementary information 2: Correlation of POC, TS and all studied elements in the sediment core D0.



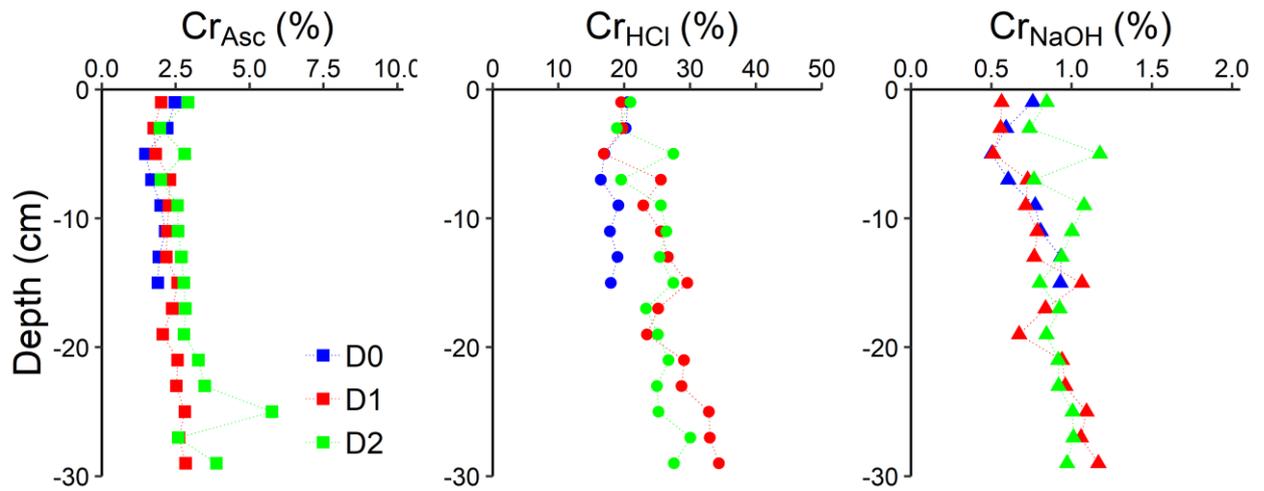
Supplementary information 3: Correlation of POC, TS and all studied elements in the sediment core D1.



Supplementary information 4: Correlation of POC, TS and all studied elements in the sediment core D2.

Supplementary information 5: Concentrations of extracted Al, Mn and Fe ($\mu\text{g/g}$) with ascorbate and acid extraction

	Depth (cm)	Al _{Asc} ($\mu\text{g/g}$)	Al _{HCl} ($\mu\text{g/g}$)	Mn _{Asc} ($\mu\text{g/g}$)	Mn _{HCl} ($\mu\text{g/g}$)	Fe _{Asc} ($\mu\text{g/g}$)	Fe _{HCl} ($\mu\text{g/g}$)
D0	-1	101.7	1601	2.53	119.2	1749	6837
D0	-3	107.2	1835	5.14	170.6	1962	7813
D0	-5	95.0	1795	5.72	175.8	1416	6340
D0	-7	103.5	1895	6.23	174.9	1886	8014
D0	-9	124.9	1852	3.41	127.3	2210	9856
D0	-11	126.7	1685	2.33	116.2	2128	9153
D0	-13	112.1	1888	2.35	134.2	1750	8387
D0	-15	108.7	1792	2.75	125.0	1316	7171
D1	-1	165.8	2754	3.04	163.4	2327	11560
D1	-3	173.9	2739	3.91	179.5	2443	11906
D1	-5	197.1	3350	4.90	211.9	2354	12941
D1	-7	211.3	3418	5.00	216.3	2913	13710
D1	-9	153.6	2463	4.38	194.6	2231	10033
D1	-11	133.0	2330	3.54	167.5	1852	9342
D1	-13	125.4	2209	2.64	146.0	1841	9772
D1	-15	133.5	2303	2.14	143.9	1580	8873
D1	-17	144.4	2441	2.32	150.2	1460	8533
D1	-19	154.9	2714	3.27	163.5	1662	9089
D1	-21	166.4	2969	2.90	164.5	1403	8566
D1	-23	164.0	2460	1.65	142.9	1086	6774
D1	-25	158.4	2445	1.73	149.3	973	7234
D1	-27	145.7	2180	1.49	132.0	944	6375
D1	-29	120.8	1933	1.21	129.5	710	5505
D2	-1	162.2	2433	7.45	134.9	4268	14184
D2	-3	112.8	1973	5.20	146.3	1942	9234
D2	-5	135.5	1966	1.54	129.6	1396	8167
D2	-7	132.6	2013	2.74	144.2	2128	9111
D2	-9	103.7	1674	2.04	143.1	1099	7055
D2	-11	109.9	1819	1.52	147.7	753	6956
D2	-13	111.2	1760	1.34	144.0	695	6678
D2	-15	115.2	1845	1.25	144.8	698	6907
D2	-17	109.8	1637	1.26	138.1	670	6340
D2	-19	107.1	1832	1.42	151.1	626	6885
D2	-21	113.6	1884	1.76	157.7	649	7296
D2	-23	108.6	1767	2.22	165.8	579	7094
D2	-25	115.4	1833	2.35	172.6	673	7695
D2	-27	105.0	2029	2.55	166.7	548	7941
D2	-29	107.7	1950	2.53	174.4	650	7820



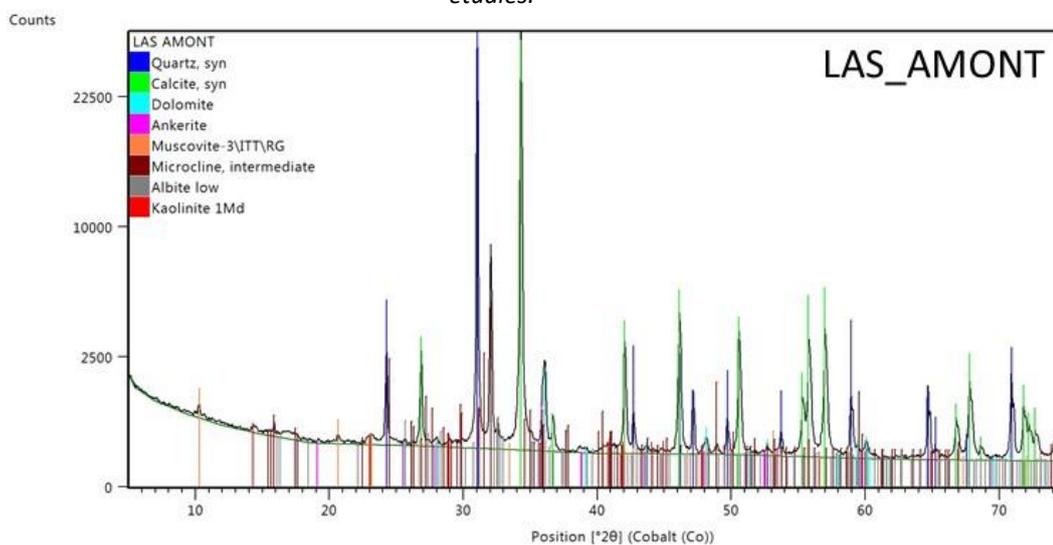
Supplementary information 6: Extraction profiles of Cr with ascorbate (Cr_{Asc}), acid (Cr_{HCl}) and alkaline (Cr_{NaOH}) solutions in the three sediment ore D0 (blue), D1 (red) and D2 (green).

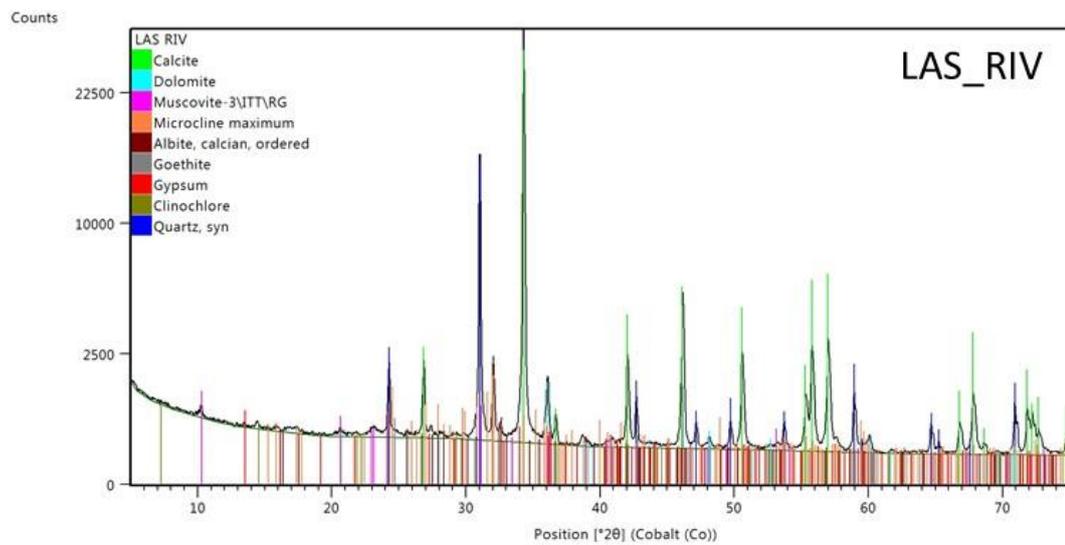
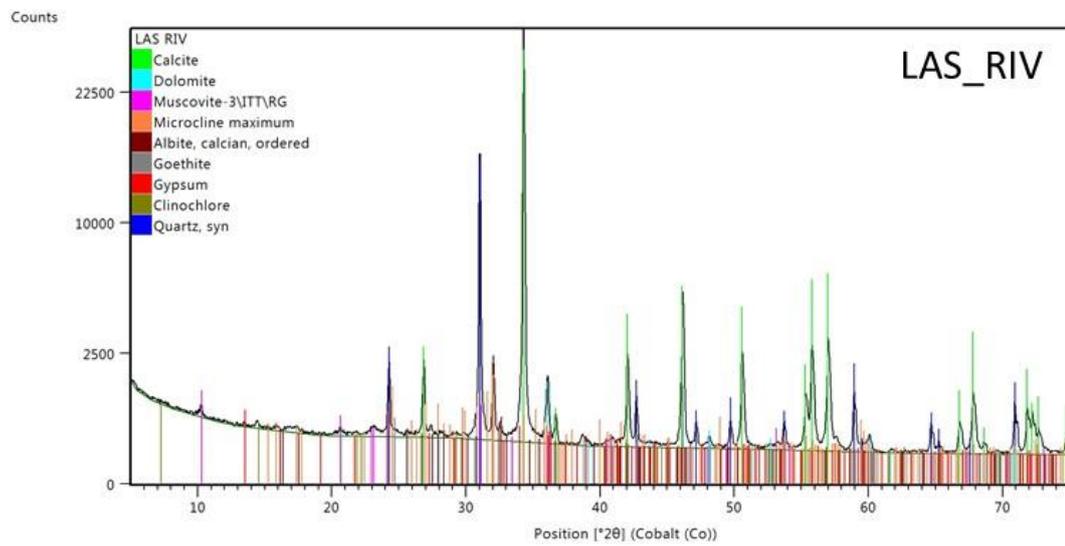
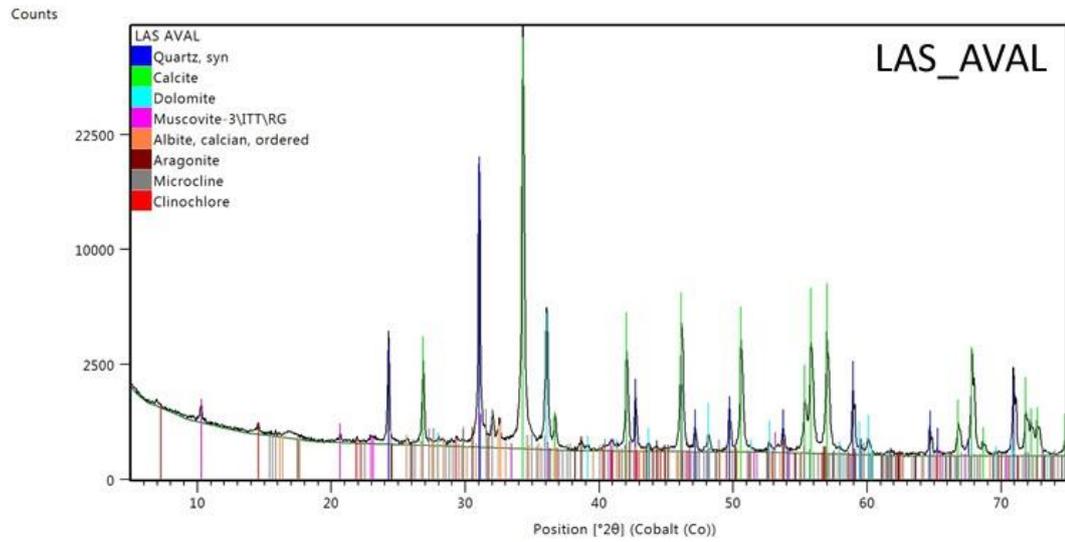
Annexes section IV.1

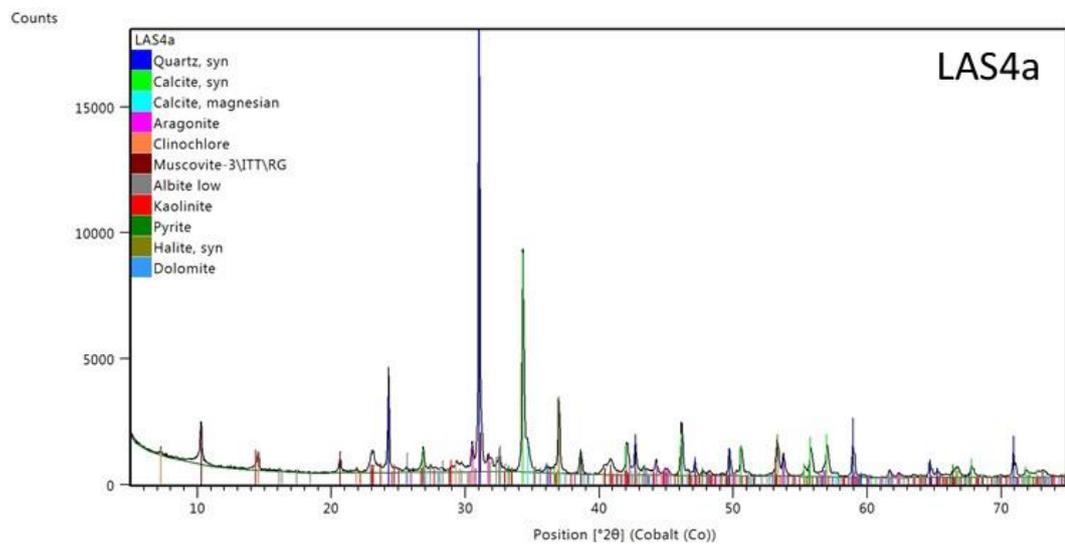
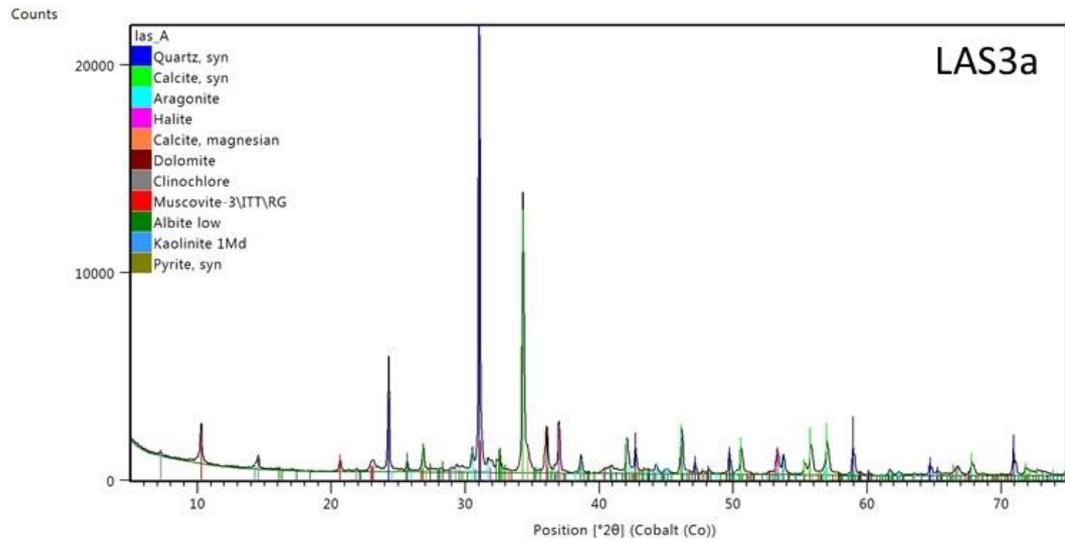
Annexe IV.1-1 : la composition des sédiments superficiels le long du transect (fluvial et marin) dans la rade de Toulon. Les minéraux en rouges et en bold sont les minéraux majoritaires dans les sédiments étudiés.

Sites	Minéralogie
LAS_AMONT	Quartz, Calcite , Dolomite, Ankerite, Muscovite, Microcline, Albite (low) et Kaolinite
LAS_AVAL	Quartz, Calcite , Dolomite, Muscovite, Albite, Aragonite, Microcline, et Clinochlore
LAS_RIV	Calcite, Dolomite , Muscovite, Microcline, Albite, Goethite, Gypsum, Clinochlore et Quartz
LAS2a	Quartz, Calcite , Dolomite, Aragonite, Pyrite, Orthoclase, Muscovite, Clinochlore, Halite, Calcite (magnesian), Albite et Kaolinite
LAS3a	Quartz, Calcite , Aragonite, Halite, Calcite (magnesian), Dolomite, Clinochlore, Muscovite, Albite, Kaolinite et Pyrite
LAS4a	Quartz, Calcite , Aragonite, Clinochlore, Muscovite, Albite, Kaolinite, Pyrite, Halite et Dolomite

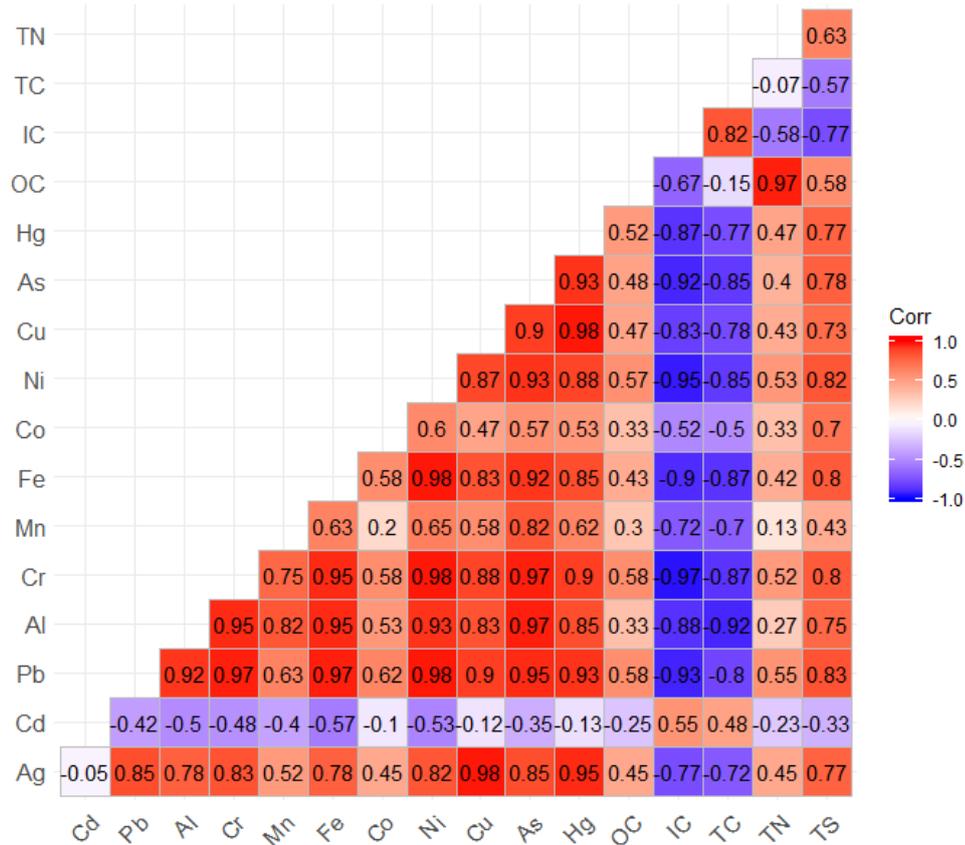
Annexe IV.1-2 : Diffractogrammes montrant les différentes phases dominantes dans les sédiments de surface du transect (LAS_AMONT, LAS_Aval et LAS_RIV sur la partie fluviale et LAS2a, LAS3a et LAS4a sur la partie marine) étudiés.







Annexe IV.1-3: Tableau de corrélation de tous les éléments étudiés dans les sédiments superficiels.



Annexe IV.1-4: Tableau de corrélation de tous les éléments étudiés dans les sédiments superficiels après normalisation par rapport à l'Al.

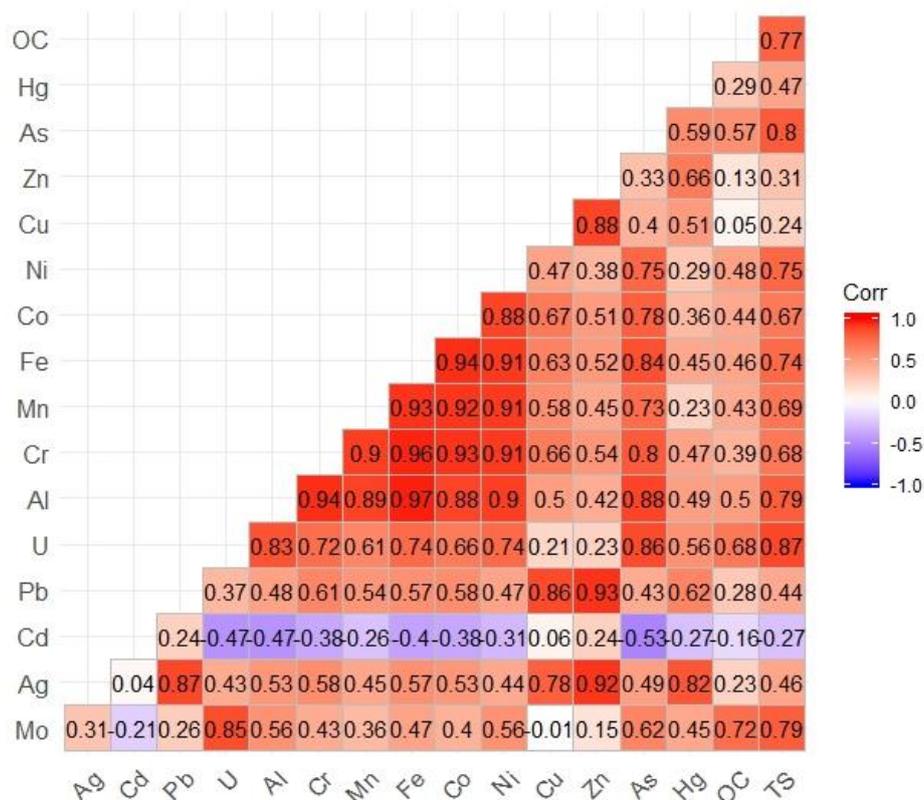


Annexes section IV.2

Annexe IV.2-1 : La composition des sédiments superficiels le long de la profondeur dans les carottes sédimentaires de la rade de Toulon classée par ordre de majorité

Sites	Minéralogie
LAS1 (2-4 cm)	Quartz, Calcite, Dolomite, Halite, Pyrite, Ankérite, Muscovite, Kaolinite, Aragonite et Microcline
LAS1 (20-22 cm)	Quartz, Calcite, Dolomite, Halite, Pyrite, Ankérite, Muscovite, Microcline, Anastase et Clinochlore
LAS1 (34-36 cm)	Quartz, Calcite, Dolomite, Pyrite, Halite, Muscovite, Microcline, Kaolinite et Albite
LAS2 (0-2 cm)	Quartz, Calcite, Dolomite, Clinochlore, Muscovite, Aragonite, Ankérite, Albite, Microcline et Halite
LAS2 (20-22 cm)	Quartz, Calcite, Dolomite, Pyrite, Halite, Clinochlore, Aragonite, Muscovite, Albite, Ankérite et Sanidine
LAS2 (44-46 cm)	Quartz, Calcite, Pyrite, Muscovite, Dolomite, Aragonite, Kaolinite, Halite, Clinochlore
LAS3 (2-4 cm)	Quartz, Calcite, Aragonite, Halite, Dolomite, Muscovite, Pyrite, Clinochlore et kaolinite
LAS3 (18-20 cm)	Quartz, Calcite, Pyrite, Aragonite, Halite, Muscovite, Dolomite, kaolinite et Clinochlore
LAS3 (28-30 cm)	Quartz, Calcite, Pyrite, Aragonite, Muscovite, Albite, Halite, Anastase, kaolinite et Dolomite
LAS4 (0-2 cm)	Quartz, Calcite, Aragonite, Muscovite, Clinochlore, Kaolinite, Dolomite, Albite, Halite, Microcline, Anastase et Pyrite
LAS4 (18-20 cm)	Quartz, Calcite, Pyrite, Aragonite, Halite, Albite, Clinochlore, Dolomite, Muscovite, Potassium et Anastase
LAS4 (34-36 cm)	Quartz, Calcite, Pyrite, Muscovite, Dolomite, Clinochlore, Aragonite, Albite, Halite, Kaolinite et Orthoclase

Annexe IV.2-2 : Tableau de corrélation de tous les éléments étudiés dans les sédiments dans les quatre carottes sédimentaires "LAS1", "LAS2", "LAS3" and "LAS4".



Annexe IV.2-3: Valeurs de FE le long de profils dans les carottes sédimentaires prélevées dans la rade de Toulon.

Station	profondeur	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As	Hg
LAS1	-1	43.9	12.9	4.5	2.8	20.5	1.7	58.6
LAS1	-3	48.1	15.8	4.7	2.7	18.6	1.4	58.4
LAS1	-5	72.0	20.3	4.5	2.9	29.1	1.6	51.7
LAS1	-7	62.7	18.5	6.8	10.9	20.5	1.6	55.1
LAS1	-9	90.5	32.7	4.6	4.5	24.7	3.4	73.5
LAS1	-11	131.3	31.9	5.2	4.6	31.7	2.0	55.9
LAS1	-13	146.8	20.4	4.6	4.1	23.7	1.7	50.4
LAS1	-15	175.7	34.3	5.4	4.4	28.7	1.6	32.1
LAS1	-17	173.6	29.9	4.5	5.7	26.5	1.6	41.4
LAS1	-19	194.1	29.4	4.7	4.8	24.9	1.6	30.8
LAS1	-21	158.2	26.0	4.7	4.3	48.8	1.7	44.0
LAS1	-23	135.2	31.1	5.1	4.2	29.9	1.9	55.6
LAS1	-25	150.6	35.5	12.9	4.7	23.3	1.7	36.7
LAS1	-27	169.0	28.7	4.3	4.7	29.9	1.9	32.8
LAS1	-29	170.9	30.1	4.6	4.5	42.0	1.9	23.6
LAS1	-31	164.8	41.5	5.6	4.3	38.7	1.9	18.7
LAS1	-33	184.6	34.9	4.9	5.4	28.6	1.7	27.8
LAS1	-35	165.0	34.4	6.9	5.0	31.5	1.1	40.3
LAS1	-37	144.1	34.8	5.2	4.6	29.6	1.1	37.2
LAS1	-39	141.2	30.8	6.9	4.9	27.2	1.6	76.6

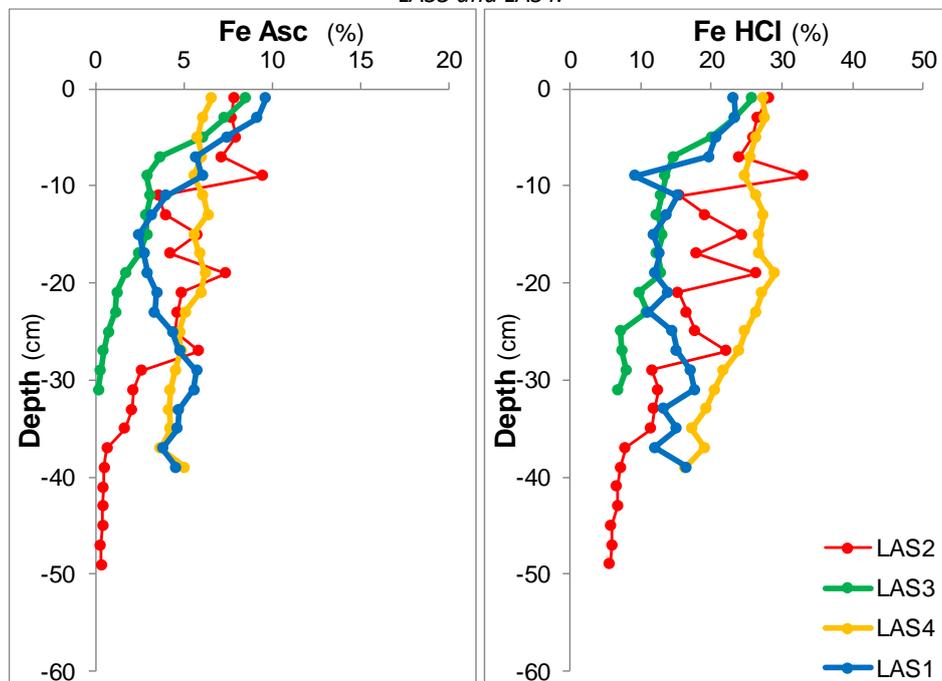
LAS3	-1	15.2	15.5	4.6	2.6	23.7	3.6	190.6
LAS3	-3	17.8	15.5	4.3	2.4	21.9	3.4	242.8
LAS3	-5	19.2	23.4	4.1	2.4	21.0	3.4	412.2
LAS3	-7	22.6	17.0	4.2	2.3	20.5	3.3	546.8
LAS3	-9	23.4	18.8	4.1	2.3	21.1	3.3	403.3
LAS3	-11	22.4	18.7	4.2	2.3	20.8	3.2	338.8
LAS3	-13	23.1	22.4	4.0	2.3	21.7	3.4	391.3
LAS3	-15	20.1	18.7	3.9	2.2	19.0	3.0	384.0
LAS3	-17	19.6	19.1	3.9	2.2	17.9	3.6	356.8
LAS3	-19	17.5	20.1	3.8	2.2	17.1	3.4	360.7
LAS3	-21	16.0	18.0	3.8	2.3	16.2	4.0	351.9
LAS3	-23	13.9	16.4	3.6	2.3	14.6	4.8	346.3
LAS3	-25	11.4	11.3	3.4	2.2	9.8	4.3	175.3
LAS3	-27	6.6	8.2	3.3	2.2	6.4	3.8	89.9
LAS3	-29	5.1	6.0	3.1	2.1	4.5	3.1	66.3
LAS3	-31	4.5	4.7	3.1	2.1	3.5	2.8	30.9

LAS2	-1	48.1	16.2	4.8	3.1	24.2	2.1	147.5
LAS2	-3	71.5	15.6	4.5	3.2	23.5	2.3	125.2
LAS2	-5	78.7	19.0	5.2	4.6	29.2	2.2	133.0
LAS2	-7	79.8	19.3	4.7	3.3	24.6	2.2	145.3
LAS2	-9	79.7	21.5	5.3	3.4	25.0	2.4	210.6
LAS2	-11	65.4	18.2	4.6	3.4	22.7	2.3	128.8
LAS2	-13	61.1	25.2	4.2	3.9	20.3	2.4	147.9
LAS2	-15	60.6	21.5	4.9	3.9	24.7	2.3	228.7
LAS2	-17	51.3	21.7	4.3	3.1	22.7	2.3	215.1
LAS2	-19	43.0	26.1	4.5	3.1	22.3	2.4	555.6
LAS2	-21	40.9	22.2	3.9	3.0	20.6	2.4	472.7
LAS2	-23	52.9	27.3	4.2	3.0	23.8	2.9	616.4
LAS2	-25	49.8	28.0	4.0	2.9	24.0	3.2	863.5
LAS2	-27	50.0	27.0	3.9	2.9	24.2	3.2	1306.8
LAS2	-29	39.8	27.8	4.0	2.8	21.5	3.1	738.4
LAS2	-31	42.3	27.5	4.1	2.9	22.2	3.6	745.9
LAS2	-33	38.7	23.2	4.3	2.7	19.5	3.6	819.7
LAS2	-35	24.1	21.0	3.7	2.6	16.1	3.4	1265.8
LAS2	-37	9.5	8.2	3.2	2.3	6.8	3.1	150.2
LAS2	-39	6.4	5.3	3.0	2.1	4.1	2.9	52.7
LAS2	-41	6.2	4.6	2.9	2.0	3.8	2.6	42.9
LAS2	-43	5.9	4.0	2.8	2.0	3.1	2.5	32.5
LAS2	-45	5.3	3.1	2.7	1.9	2.6	2.4	22.3
LAS2	-47	5.9	2.6	2.7	1.9	2.1	2.3	13.5
LAS2	-49	5.9	2.5	2.7	1.9	2.2	2.3	12.5
LAS4	-1	4.5	9.6	4.0	2.1	19.2	4.3	158.3
LAS4	-3	4.8	9.4	4.0	2.0	18.8	3.6	153.1
LAS4	-5	4.9	8.9	3.8	2.0	18.4	2.9	141.0

LAS4	-7	5.1	9.2	3.9	2.0	18.9	2.9	137.7
LAS4	-9	5.4	8.9	4.0	2.0	18.8	2.6	126.1
LAS4	-11	5.4	9.3	3.9	2.0	18.6	2.5	134.3
LAS4	-13	5.8	9.5	3.9	2.1	19.1	2.5	146.4
LAS4	-15	6.6	10.1	4.0	2.1	19.9	2.5	130.3
LAS4	-17	6.5	10.8	4.0	2.1	21.0	2.6	139.0
LAS4	-19	7.2	11.4	4.1	2.2	22.4	2.6	166.0
LAS4	-21	8.0	11.5	4.1	2.2	22.3	2.6	135.7
LAS4	-23	8.5	11.8	4.0	2.2	22.4	2.5	145.1
LAS4	-25	9.8	12.0	3.9	2.2	22.2	2.1	138.7
LAS4	-27	9.7	12.4	4.1	2.3	21.3	2.2	134.6
LAS4	-29	10.4	12.4	4.1	2.3	21.2	2.1	129.2
LAS4	-31	11.5	13.2	3.8	2.4	21.2	2.0	138.0
LAS4	-33	13.2	12.9	3.8	2.5	21.0	2.1	136.4
LAS4	-35	15.5	16.0	3.9	2.8	22.7	2.2	155.4
LAS4	-37	20.7	23.3	4.1	3.1	23.1	2.4	197.2
LAS4	-39	25.4	23.2	4.1	3.8	24.4	2.7	234.3

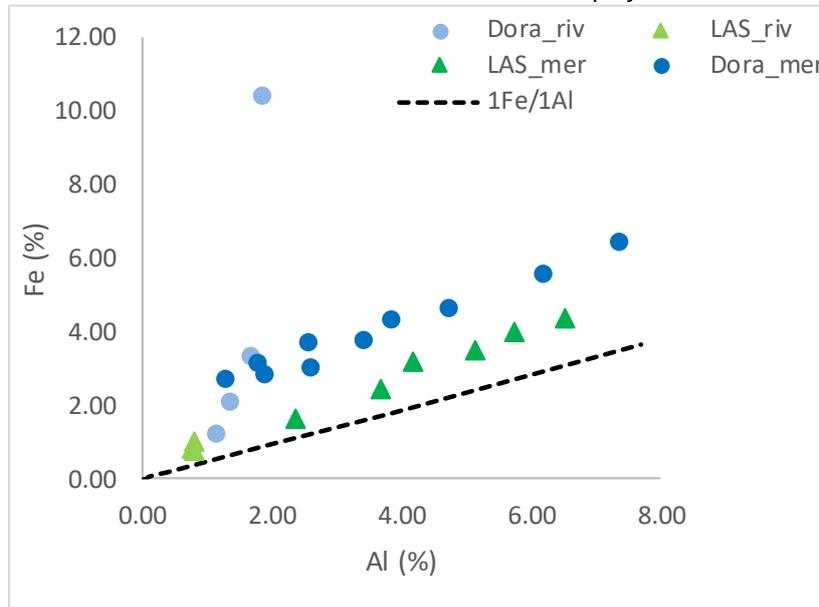
1. Bleu : <2, carence à faible enrichissement
2. Vert: 2 > - < 5, enrichissement modéré
3. Jaune: 5 > - < 20, enrichissement important
4. Orange : 20 > - < 40, enrichissement élevé
5. Rouge : > 40, enrichissement extrêmement élevé

Annexe IV.2-4: Fe extraction profiles with ascorbate pH= 8.2 and HCl 1M in the four sediment cores LAS1, LAS2, LAS3 and LAS4.



Annexe chapitre V

Annexe V-1: Relation entre Fe et Al dans les sédiments superficiels des deux baies.



Apports et géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France)

La mer Méditerranée (MS) est une mer semi-fermée divisée en deux bassins: le bassin occidental et le bassin oriental. Les deux sites méditerranéens étudiés dans cette thèse sont au nord-ouest de MS et sud-est de France pour la rade de Toulon et à l'est de MS, Liban pour la baie de St-Georges. Les deux sites sont soumis à une forte densité de population le long de la côte et, sont exposés à de nombreuses activités anthropiques (telles que le tourisme, les transports maritimes, l'aquaculture, les rejets d'eaux usées et des activités industrielles) contaminant l'environnement (colonne d'eau, sédiments, biote, etc.) avec différents contaminants tels que les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM). Chaque site est caractérisé par la présence d'un fleuve urbanisé: le Las (France) et le fleuve Beyrouth (Liban). Les sédiments sont considérés comme une source secondaire de contamination en raison des processus biogéochimiques influençant la mobilité des ETMM dans les sédiments. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont (1) d'étudier la contamination des ETMM le long des rivières et dans les deux baies; (2) d'élucider l'influence de la diagenèse précoce sur la mobilité des ETMM; et (3) de caractériser la matière organique sédimentaire dans les deux sites. Pour ces raisons, des sédiments superficiels, des carottes sédimentaires, des eaux superficielles et interstitielles ont été collectés le long des deux rivières et dans les deux sites durant la période 2016 - 2018. Les échantillons de sédiments et d'eaux ont été analysés pour déterminer leurs principaux paramètres physiques, nutriments, carbone organique (dissous et particulaire) et les éléments majeurs/traces. Les résultats ont montré que les processus de la diagenèse précoce contrôlent fortement la mobilité de la ETMM dans les sédiments. De plus, les résultats ont confirmé que la rade de Toulon est fortement contaminée suite à la deuxième guerre mondiale mais aussi aux activités contemporaines, et que les apports du Las ne contribuent et n'affectent pas de manière significative les sédiments de la baie de Toulon. Quant à la baie de St-Georges, il a été constaté qu'elle est impactée par plusieurs activités (effluents industriels rejetés sans traitement, ruissellement de la zone agricole) transportées par le fleuve Beyrouth et/ou par des apports directs (décharge côtière).

Mot clés : sédiment, métaux traces, baie de Toulon, baie de St-Georges, contamination, diagenèse précoce.

Sedimentary geochemistry and contribution of trace metals in two urbanized Mediterranean coastal zones: Beirut (Lebanon) and Toulon (France)

Mediterranean Sea (MS) is a semi-enclosed sea divided into two basins: the Occidental and the Oriental basins. The two studied Mediterranean sites in this thesis are located respectively at N-W of MS and S-E of France for Toulon Bay and at E of MS, Lebanon for St-Georges Bay. They both host high population density especially along the coast and therefore exposed to numerous anthropogenic activities (e.g. tourism, marine transport, aquaculture, wastewater discharge, and industrial activities) contaminating the surrounding environment (water column, sediment, biota ...) with different contaminants such as trace metals (TM). In addition, each site is characterized by the presence of an urbanized river: le Las (France) and Beirut River (Lebanon). Sediments are considered as a secondary source of contamination due to biogeochemical processes influencing TM mobility in the sediments. In this context, the objectives of this thesis are (1) to investigate TM contamination along the rivers and in bays; (2) to elucidate the influence of early diagenesis on TM mobility; and (3) to characterize organic matter at both sites. For all the above, superficial sediments, sediment cores, superficial waters and pore waters were collected along the two rivers and at both sites during the period 2016 – 2018. Sediments and waters samples were analyzed for main physical parameters, nutrients, organic carbon (dissolved and particulate) and major/ trace elements. Results showed that early diagenesis processes strongly control TM mobility in the sediments. In addition, the results confirmed that Toulon bay is strongly contaminated due to the 2nd World War and the present bay activities. The Las River inputs do not contribute and affect significantly the sediments of Toulon Bay. As for St-Georges Bay, we found that it has been impacted by several activities (industrial effluents discharged without treatment, runoff from agricultural zone) transported by Beirut River and/or by direct inputs (coastal landfill).

Keywords : Sediment, trace metals, Toulon Bay, St-Georges Bay, contamination, early diagenesis.