



HAL
open science

Étude des principaux facteurs de mobilisation de la pollution organique dans le contexte du dragage de sédiments portuaires

Gisèle Usanase

► **To cite this version:**

Gisèle Usanase. Étude des principaux facteurs de mobilisation de la pollution organique dans le contexte du dragage de sédiments portuaires. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2021. Français. NNT : 2021EMAL0007 . tel-03608163

HAL Id: tel-03608163

<https://theses.hal.science/tel-03608163v1>

Submitted on 14 Mar 2022

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)

En chimie et physico-chimie des matériaux

École doctorale SCB – Sciences Chimiques Balard
Portée par l'Université de Montpellier

Unité de recherche UMR5508 LMGC - Equipe DMS

Etude des principaux facteurs de mobilisation de la pollution organique dans le contexte du dragage de sédiments portuaires

Présentée par Gisèle USANASE
Le 30 novembre 2021

Sous la direction de Nathalie AZEMA
et Catherine GONZALEZ

Devant le jury composé de

Charlotte HUREL, Maître de conférences, Université Nice Sophia Antipolis

Rachida IDIR, Chargée de Recherche, Cerema

Gabriel BILLON, Professeur, Université de LILLE

Pierre DOUMENQ, Professeur, Université d'Aix-Marseille

Nathalie AZEMA, Professeure, IMT Mines Alès

Catherine GONZALEZ, Professeure, IMT Mines Alès

Youssef EL BITOURI, Maître-Assistant, IMT Mines Alès

Rapportrice

Rapportrice

Examineur, Président du jury

Examineur

Directrice de Thèse

Co-Directrice de Thèse

Encadrant de Thèse/ Membre invité



Remerciements

Plusieurs personnes ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse, je souhaite remercier toutes les personnes dont l'aide a constitué une étape importante dans la réalisation de ce projet.

Je remercie les membres du jury : Rachida Idir, Charlotte Hurel, Gabriel Billon et Pierre Doumenq, qui ont acceptés d'évaluer mon travail. Je tiens également à les remercier pour les échanges qualitatifs lors de ma soutenance. Ces échanges, menés avec bienveillance, m'ont permis d'avoir du recul sur mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier mes encadrants, tout d'abord, je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité de vivre cette aventure scientifique et humaine qu'est la thèse. Je remercie ma directrice de thèse Nathalie Azéma pour son accompagnement, sa disponibilité et pour m'avoir initié au domaine des matériaux qui n'était pas mon domaine de prédilection. Je remercie ma directrice Catherine Gonzalez pour tous ses conseils, sa rigueur et les différentes discussions constructives que nous avons eu. Mes remerciements vont aussi à mon encadrant, Youssef El Bitouri, qui a su avoir les bons mots d'encouragement quand il le fallait, qui était présent avec moi sur le terrain lors des différents prélèvements des échantillons et pour son aide lors de la rédaction de l'article.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le financement de la Région Occitanie, que je tiens donc à remercier.

Cette thèse a été effectuée au sein des laboratoires du C2MA et du CREER de l'IMT mines Alès. Je tiens à remercier José-Marie Lopez-Cuesta et Anne Johannet, directeurs des deux centres, pour leur accueil au sein des laboratoires. Un grand merci également à Eric Garcia-Diaz, directeur du pôle MSGC pour son accueil chaleureux au sein de l'équipe, et à Patrick Lenny, directeur de l'équipe DMS (UMR LMGC). Je remercie aussi Marc Vinches, directeur de l'équipe de recherche ERT qui m'a très bien accueilli dans son équipe. Un très grand merci à Solange Madec qui a toujours été disponible en cas de besoin, pour m'écouter, me soutenir.

Je tiens à remercier toutes les personnes du C2MA et du CREER qui ont contribué à ma thèse. Je remercie Jean-Claude Souche pour son implication dans ce projet de thèse, pour le regard critique et nécessaire qu'il a apporté et surtout d'avoir été présent et avoir conduit le bateau lors du prélèvement des sédiments au Grau du roi. Merci à Kevin Roque pour la prise en main et l'utilisation des appareils d'analyse, les analyses que tu as effectuées pour moi et surtout de ton aide pour les

prélèvements des sédiments. Merci à Jean-Claude Roux pour les longues heures d'analyses MEB et ta bonne humeur. Je remercie Belkacem Otazaghine pour la prise en main et l'utilisation de la Py-GC-MS, ainsi que pour les discussions scientifiques qui m'ont beaucoup aidé, même si tu n'as pas réussi à me transmettre ton amour pour les Cévennes, tu as le mérite d'avoir essayé. Merci beaucoup à Sandrine Bayle pour nos petits échanges, pour ta joie et ta bonne humeur qui sont contagieux. Merci également à Guillaume Junqua pour les échanges scientifiques sur les acides humiques. Un très grand merci à Muriel Avezac, qu'est-ce que j'aurai fait sans ton aide et surtout ta joie et ta bonne humeur !! Ce fut vraiment un réel plaisir de travailler avec toi Mumu, je te souhaite de passer une très bonne retraite bien méritée. Mes remerciements vont aussi à Sylvie Spinelli et Marine Bertrand pour votre aide très précieuse à la fin de la thèse, je suis désolé, mon pyrène et moi on vous en a fait baver ...

Mes remerciements vont aussi à mes chers collègues doctorants ou déjà docteurs avec qui j'ai partagé les hauts et les bas de ces années de thèses : Angélique, Rachel, Amel, Faiza, Kubra et Jamila. Merci les filles pour tout le soutien que vous m'avez apporté et pour votre amitié, je suis vraiment contente de vous avoir rencontré. Je remercie aussi tous les autres doctorants et docteurs : Romain (aka GM, merci d'être toi), Haithem, Youssef, Valentin, Léa F, Léa LM, Mathieu, Wahab, Estelle, Adrien, Thibault, Ahmed, Rob, chacun de vous à contribuer à sa manière au bon déroulement de ma thèse. Je remercie mes amies, mes sœurs : Manuela et Fadimah sur lesquelles je peux toujours compter, qui n'hésite pas à me suivre et à m'accompagner dans tout ce que j'entreprends.

Pour finir, je remercie toute ma grande famille (grand parents, oncles, tantes et cousins) sans laquelle je ne serai pas qui je suis, merci pour tout, murakoze cyane. A ma Mère, ma marraine, dont le courage, la détermination et surtout sa foi, nous ont menés jusqu'ici, il faudrait un mot plus fort que « merci » pour te remercier. A défaut de mieux, je te dis merci du plus profond de mon cœur pour tout ce que tu fais. Merci à mes frères et sœurs : Angélique, Roger, Alain, Arsène, Lise et Lizzie, merci d'être vous, merci d'être et d'avoir toujours été là, on est ensemble.

J'exprime ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.

« A la mémoire de mes parents, Béata et Benjamin »

Sommaire

Sommaire	1
Liste des figures	5
Liste des tableaux	13
Glossaire	15
Abréviations	17
Introduction générale	19
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	23
I. Introduction	23
II. Dragage des sédiments marins	23
III. Problématique du dragage des sédiments marins	23
III. 1. Généralités sur le sédiment marin	25
III. 2. Pollution des sédiments marins	35
III. 3. Réglementation sur le dragage portuaire et les sédiments de dragage	36
III. 4. Réglementation sur la qualité de l'eau	39
IV. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	40
IV. 1. Définition et propriétés physico-chimiques	40
IV. 2. Origine des HAP	41
IV. 3. Toxicité des HAP	43
IV. 4. Dégradation des HAP	43
V. Partition des HAP dans le milieu marin	45
V. 1. Mécanismes de sorption/désorption	46
V. 2. HAP dans l'eau de mer	50
V. 3. HAP dans les sédiments	51
V. 4. Conclusion	56
VI. Mobilisation des HAP lors d'une remise en suspension	57
VI. 1. Remise en suspension des sédiments	57
VI. 2. Phénomènes de désorption	59
VI. 3. Phénomènes d'agglomération/dispersion	60
VI. 4. Comportement à la sédimentation	63
VI. 5. Modification du lit sédimentaire	67
VI. 6. Récapitulatif des phénomènes mobilisant les HAP	68
VII. Conclusion	70
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	74
I. Sédiments du port du Grau du Roi	74
I. 1. Prélèvements et sites de prélèvement	74
I. 2. Préparation de l'eau de mer synthétique	75
I. 3. Fractionnement des sédiments du Grau du Roi	76
II. Caractérisation des sédiments	77
II. 1. Caractérisation physico-chimique des sédiments	77
II. 2. Caractérisation granulaire	77

II. 3. Caractérisation de la composition élémentaire et minérale	79
II. 4. Caractérisation de la matière organique (MO)	80
II. 5. Analyse des HAP par chromatographie (CG-SM)	83
III. Etude des interactions matière organique / phases minérales modèles	87
III. 1. Choix et préparation des matériaux et mélanges modèles	87
III. 2. Etude de l'adsorption des acides humiques	88
III. 3. Etude de l'adsorption du pyrène	88
IV. Remise en suspension et mobilisation de la pollution organique	90
IV. 1. Principe de l'appareil de mesure : le Turbiscan ^{LAB®}	90
IV. 2. Protocole expérimental d'étude du comportement à la (re)sédimentation	91
V. Récapitulatif des méthodes de caractérisation utilisées	93
Chapitre 3 : Caractérisation des sédiments réels	96
I. Introduction	96
II. Caractérisation granulaire	96
II. 1. Sédiment brut	97
II. 2. Fractions granulaires	101
III. Composition minérale et élémentaire	105
III. 1. Composition élémentaire	105
III. 2. Composition minérale	106
IV. Caractérisation de la matière organique	109
IV. 1. Analyse du carbone organique total (COT)	109
IV. 2. Etude de la structure chimique de la matière organique par pyrolyse (Py-CG-SM)	112
V. Caractérisation de la contamination en HAP	117
V. 1. Niveau de contamination des sédiments	117
V. 2. Distribution des HAP dans les fractions granulaires	121
V. 3. Origine de la contamination en HAP	130
VI. Conclusion	133
Chapitre 4 : Etude des interactions entre les matières organiques et les phases minérales modèles	136
I. Introduction	136
II. Rappel de la composition des sédiments du Grau du Roi	136
II. 1. Granulométrie	136
II. 2. Composition chimique et minéralogique	137
III. Choix et caractérisation des matériaux modèles	138
III. 1. Détermination des paramètres granulaires	139
III. 2. Caractérisation chimique	140
IV. Etude de l'adsorption des acides humiques sur les phases minérales modèles	142
IV. 1. Influence de la force ionique	144
IV. 2. Influence de la nature de la phase minérale	146
IV. 3. Conclusion partielle	149
V. Etude de l'adsorption du pyrène sur les matériaux modèles composés d'une phase minérale et d'AH	150
V. 1. Influence de la nature du minéral	150
V. 2. Influence de la MO sur l'adsorption du pyrène	152
V. 3. Conclusion partielle	154

VI. Conclusion	155
Chapitre 5 Remise en suspension et mobilisation de la pollution organique (HAP)	158
I. Introduction	158
II. Comportement général à sédimentation	159
II. 1. Allure des profils obtenus au TurbiscanLAB	159
II. 2. Choix des paramètres à suivre	160
II. 3. Identification des différents modes de sédimentation	163
III. Etude de la remise en suspension et mobilisation des HAP	167
III. 1. Impact des paramètres granulaires sur le comportement à la resédimentation	168
III. 2. Impact de la force ionique	185
III. 3. Impact de la fraction volumique	189
III. 4. Paramètres influençant la mobilisation des HAP	195
IV. Conclusion	197
Conclusion générale	200
Références bibliographiques	207
Résumé	224

Liste des figures

Figure 0-1 : Schéma de la méthodologie expérimentale utilisée pour l'étude des facteurs pouvant influencer la mobilisation des HAP (adaptée de Mietta [18])	21
Figure 1-1 : Schéma illustrant l'évolution des caractéristiques de la matière organique (MO) au cours de son altération avec le temps, : Acide Humique (AH) et Acide fulviques (AF) [29].	28
Figure 1-2 : Plage de la taille des particules en phase aqueuse. Les unités, micron (μm) et angström (\AA), sont en échelle logarithmique, tandis que les masses molaires sont approximatives et sans échelle (adaptée de Gaffney et al. [34])	30
Figure 1-3 : Triangle de texture des sols et sédiments proposé par l'USDA, montrant les pourcentages d'argile, limon et sable pour les 12 classes de textures de base [48].	33
Figure 1-4 : Schéma récapitulant les caractéristiques du sédiment marin : sa granulométrie et sa composition.	34
Figure 1-5 : Représentation des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.[70].....	40
Figure 1-6 : Métabolites identifiés lors de la dégradation du pyrène par <i>Mycobacterium</i> sp. [75]. ...	44
Figure 1-7 : Différentes formes d'isothermes d'adsorption [93]......	50
Figure 1-8 : Evolution de la disponibilité de HAP au cours du temps après la contamination du sédiment (adaptée de Umeh et al. [92])	55
Figure 1-9 : Schéma synthétisant les différentes interactions entre les HAP et les compartiments du milieu marin (traits pleins rouges).	56
Figure 1-10 : Représentation du potentiel zêta d'une particule sédimentaire [118].....	61
Figure 1-11 : Schéma de l'interaction entre particules de kaolinite et ions dissous en fonction du pH et de la force ionique. La ligne continue représente la particule solide et la ligne pointillée sa double couche ionique [18].....	62
Figure 1-12 : Représentation schématique du mouvement des fractions de sable et d'argile présent dans le mélange initial créant (a) des couches de dépôt de sable-argile totalement séparées et (b) des couches de dépôt de sable-argile partiellement séparées [134].	68
Figure 1-13 : Schéma représentant les différents mécanismes cités dans la littérature comme étant à l'origine de la mobilisation des contaminants organiques tels que les HAP, lors d'une remise en suspension (adaptée de Mietta [18])	69
Figure 2-1 : Lieu de prélèvement des sédiments, le Port du Grau du Roi et les différentes zones de prélèvement, le bassin de pêche (B), le chenal de navigation (C), en mer à la sortie du chenal (Mc) et en mer du côté plage (Mp).	75
Figure 2-2 : Processus de fractionnement des sédiments prélevés au Grau du Roi.....	77
Figure 2-3 : Protocole de préparation des échantillons pour l'observation de la morphologie et état d'agglomération au microscope électronique à balayage (MEB).....	78
Figure 2-4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur carbone le VarioTOC (Elementar) en voie liquide.....	81

Figure 2-5 : Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (Py-GC-MS).....	83
Figure 2-6 : Protocole de préconcentration des HAP contenues dans les eaux et sédiments étudiés avant l'analyse par CG-SM.	85
Figure 2-7 : Principe de fonctionnement de la Chromatographie Gaz (CG)/Spectrométrie masse (SM)	86
Figure 2-8 : Mode opératoire pour l'étude d'adsorption d'AH sur les minéraux modèles (quartz & calcite).....	88
Figure 2-9 : Mode opératoire pour l'étude de l'adsorption du pyrène sur un mélange modèle.....	89
Figure 2-10 : Principe de mesure du Turbiscan ^{LAB®} (A) et la superposition des profils de T et R obtenus à différents temps (B).....	91
Figure 2-11 : Schéma du mode opératoire utilisé pour l'étude de la (re)sédimentation.	93
Figure 3-1 : Micrographies MEB des sédiments bruts montrant une vue générale des sédiments du bassin, chenal, mer chenal et mer plage (respectivement : B, C, Mc et Mp) ; agrégats/agglomérats (B1 et C1).	97
Figure 3-2 : Distributions granulométriques des sédiments bruts	99
Figure 3-3 : Représentation des sédiments bruts dans le triangle des textures de l'USDA et la surface spécifique BET des sédiments.....	100
Figure 3-4 : Distribution en tailles des différentes fractions granulométriques des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) obtenues après tamisage.....	102
Figure 3-5 : Représentation des fractions granulaires dans le triangle des textures de l'USDA et leurs surfaces spécifiques BET.	103
Figure 3-6 : Diagramme des proportions de particules inférieures à 40 µm des différentes fractions obtenues après tamisage par voie humide.....	104
Figure 3-7 : Micrographies MEB de quelques fractions granulaires montrant les particules de sédiments du bassin (B), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	104
Figure 3-8 : Composition élémentaire des sédiments bruts du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	105
Figure 3-9 : Composition élémentaire des fractions fines (<40µm) des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).....	106
Figure 3-10 : Diffractogrammes des sédiments bruts du Grau du Roi, avec les différentes phases minérales identifiées et leurs densités théoriques.	107
Figure 3-11 : Micrographies MEB de calcite (C2) et pyrite framboïdales (C3) retrouvées dans les sédiments avec les compositions élémentaires identifiées par MEB-EDX.....	107
Figure 3-12 : Teneur en quartz et calcite dans le sédiment brut (a) et les fractions fines (b) des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).....	108
Figure 3-13 : Quantité de la matière organique (COT) dans les sédiments bruts des différentes zones du port du Grau du Roi (a) et les teneurs en MO des sédiments marins français [27] (b)	110

Figure 3-14 : Quantités de matière organique (COT) dans les fractions granulaires des différentes zones du port du Grau du Roi : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).....	110
Figure 3-15 : Quantités de matière organique (COT) normalisées par rapport aux surfaces spécifiques BET des fractions granulaires des différentes zones du port du Grau du Roi : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).....	111
Figure 3-16 : Concentration en carbone organique dissout (COD) dans l'eau interstitielle des sédiments bruts du bassin et du chenal.	112
Figure 3-17 : Chromatogrammes du sédiment brut du chenal obtenu après pyrolyse à différentes températures, voir Tableau 3-3 pour l'identification des pics.....	113
Figure 3-18 : Chromatogramme de la somme des ions de $m/z = 69$ et 71 , caractéristiques des alcènes (^) et des alcanes (+) pour le sédiment brut du chenal, le nombre de carbone « n » est représenté par « Cn » au-dessus de chaque pic.....	114
Figure 3-19 : Chromatogrammes des quatre sédiments bruts obtenus après une pyrolyse à 500°C	115
Figure 3-20 : Chromatogrammes de la somme des ions de $m/z = 69$ et 71 , caractéristiques des alcènes (^) et des alcanes (+) pour le sédiment brut du chenal, le nombre de carbone « n » est représenté par « Cn » au-dessus de chaque pic.....	116
Figure 3-21 : Schéma représentant les différents composants des systèmes étudiés (sédiment/HAP/eau).	117
Figure 3-22 : Concentration en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) (a) et composition individuelle en HAP (b) dans les sédiments des différentes zones étudiées du port : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	119
Figure 3-23 : Concentration en HAP des sédiments marins provenant de différents ports et zones côtières de la mer méditerranée, et des sédiments du port du Grau du Roi de cette étude (adapté de [162]).	119
Figure 3-24 : Concentrations en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) et concentrations en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) normalisées en fonction de la surface (SBET) et de la teneur en matière organique (COT) des sédiments bruts du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	121
Figure 3-25 : Composition individuelle en HAP dans les fractions granulaires des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	122
Figure 3-26 : Répartition des types d'HAP (légers, moyens et lourds) dans les différentes fractions granulaires et les sédiments bruts.....	123
Figure 3-27 : Concentration en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) dans les fractions granulaires des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	124
Figure 3-28 : Concentrations en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) et concentrations en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) normalisées en fonction de la surface (SBET) et de la teneur en matière organique (COT) des différentes fractions granulaires du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).....	125
Figure 3-29 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment du bassin obtenus après pyrolyse à 500°C	128

Figure 3-30 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment du chenal obtenus après pyrolyse à 500°C.	128
Figure 3-31 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment de la mer chenal obtenus après pyrolyse à 500°C.....	129
Figure 3-32 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment de la mer plage obtenus après pyrolyse à 500°C.	129
Figure 3-33 : Représentation en 2 dimensions des ratios (Ant/Ant+Phe) et (Flu/Flu+Py) permettant de déterminer l'origine des HAP présents dans sédiments. Avec : anthracène (Ant), phénanthrène (Phe), fluorène (Flu) et pyrène (Py).....	132
Figure 3-34 : Représentation en 2 dimensions des ratios (BaA/BaA+Chr) et (Flu/Flu+Py) permettant de déterminer l'origine des HAP présents dans sédiments. Avec : benzo (a) anthracène (BaA) et chrysène (Chr), fluorène (Flu) et pyrène (Py).....	132
Figure 4-1 : Représentation des fractions granulaires dans le triangle des textures de l'USDA et leurs surfaces spécifiques BET.	137
Figure 4-2 : Distribution de taille du quartz (Qz) et de la calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique (EMS)	139
Figure 4-3 : Surface spécifique BET des matériaux modèles : l'acide humique (AH), le quartz (Qz) et la calcite (Ca).....	139
Figure 4-4 : Diffractogramme du quartz.	140
Figure 4-5 : Diffractogramme de la calcite.....	140
Figure 4-6 : Composition élémentaire de l'acide humique.....	141
Figure 4-7 : Profils de décomposition et liste des produits de décomposition de l'acide humique obtenus par GC-MS suite à une pyrolyse à 500°C.....	141
Figure 4-8 : Structure chimique de l'acide humique proposé par Stevenson [31].	142
Figure 4-9 : Suivi du COT restant dans l'eau au cours de l'étude d'adsorption de l'AH par le quartz (Qz) et la calcite (Ca) dans l'eau milliQ (EMQ) et l'eau de mer synthétique (EMS). Tem = témoin de l'étude d'adsorption.....	143
Figure 4-10 : Evolution de la quantité d'acide humique adsorbée (histogramme) par le quartz (Qz) dans l'eau milliQ (EMQ) et l'eau de mer synthétique (EMS) en fonction du pH (traits pleins) et de la conductivité (pointillés) au cours du temps.....	144
Figure 4-11 : Cinétique d'adsorption de l'acide humique par le quartz (Qz) dans l'eau de mer synthétique (EMS) (a) et dans l'eau milliQ (EMQ) (b).....	145
Figure 4-12 : Teneurs en Carbone Total (CT) de l'acide humique (AH) et du quartz (Qz) initiales et celles du quartz dans l'eau de mer synthétique (QzEMS) et dans l'eau millQ (QzEMQ) à la fin de la cinétique.	146
Figure 4-13 : Evolution de la quantité d'AH adsorbée (histogramme) par le quartz (Qz) et la calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique (EMS), du pH (traits pleins) et de la conductivité (pointillés) au cours du temps.	147

Figure 4-14 : Cinétique d'adsorption de l'acide humique le quartz (Qz) (a) et la calcite (Ca)(a) dans l'eau de mer synthétique (EMS).....	148
Figure 4-15 : Teneurs en Carbone Total (CT) de l'acide humique (AH), du quartz (Qz) et de la calcite (Ca) initiales et celles à la fin de la cinétique d'adsorption du quartz (QzEMS) et la calcite (CaEMS).	149
Figure 4-16 : Cinétique d'adsorption du pyrène sur les différents matériaux modèles, quartz (Qz) et calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique.	151
Figure 4-17 : Figure représentant les quantités de pyrène adsorbées par les minéraux, quartz (Qz) et calcite (Ca) au bout de 5 jours (120 heures).	151
Figure 4-18 : Cinétique d'adsorption du pyrène sur le quartz (Qz) et le quartz + 10% d'acide humique (Qz10AH) dans l'eau de mer synthétique (EMS).....	153
Figure 4-19 : Cinétique d'adsorption du pyrène sur la calcite (Ca) et la calcite + 10% d'acide humique (Ca10AH) dans l'eau de mer synthétique (EMS).....	153
Figure 4-20 : Figure représentant les quantités de pyrène adsorbées par les différents matériaux au bout de 5 jours (120 heures).	154
Figure 5-1 : Les profils de transmission (en haut), de rétrodiffusion (en bas) et les différentes zones de la colonne de sédimentation (cas de la fraction fine des sédiments du chenal).	160
Figure 5-2 : Représentation des différents paramètres étudiés sur les profils de transmission et de rétrodiffusion (à gauche) et les courbes de cinétique de clarification et de formation du dépôt pour la suspension de la fraction fine des sédiments du chenal ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	162
Figure 5-3 : Photographies de l'évolution de la transmission moyenne et de la hauteur des dépôts au cours des expériences de sédimentation à 6 minutes, à 5,3 heures et de l'ED (a) et représentation de la hauteur relative (Δh) (b) pour la fraction fine de sédiments de la mer plage ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).....	162
Figure 5-4 : Identification de la sédimentation par clarification, sur les profils de transmission et de rétrodiffusion (à gauche) et les courbes de cinétique de clarification et de formation du dépôt (à droite) pour la suspension de la fraction grossière des sédiments du chenal ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	164
Figure 5-5 : Photographie d'une suspension à 24h de la resédimentation, montrant le dépôt multicouche formé par le sédiment brut du chenal ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	164
Figure 5-6 : Identification de la sédimentation en masse, sur les profils de transmission et de rétrodiffusion (à gauche) et les courbes de cinétique de clarification et de formation du dépôt (à droite) pour la suspension de la fraction fine des sédiments du chenal ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	165
Figure 5-7 : Photographies d'une suspension à 24h de la resédimentation, montrant le dépôt homogène formé par la fraction fine ($<40\mu\text{m}$) du sédiment du chenal ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	166

Figure 5-8 : Identification de la sédimentation par compaction, sur le profil de rétrodiffusion (à gauche) et la courbe de la cinétique de formation du dépôt (à droite) pour la suspension du sédiment brut du chenal ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).....	166
Figure 5-9 : Compaction du dépôt. (a) Récemment déposé. (b) Dépôt en cours de tassement : réarrangement. (c) Dépôt consolidé : disparition de l'eau interstitielle d'après Partheniades, 1965 cité par [180].	167
Figure 5-10 : Représentation des sédiments bruts et de leurs fractions granulaires dans le triangle des textures de l'USDA et leurs surfaces spécifiques BET associées.	169
Figure 5-11 : Profils de transmission et de rétrodiffusion du sédiment brut, des fractions grossière (80-1000 μm), intermédiaire (40-80 μm) et fine (<40 μm) du bassin ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	171
Figure 5-12 : Cinétiques de clarification (a) et de formation et compaction du dépôt (b) du sédiment brut et des fractions granulaires du bassin ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	171
Figure 5-13 : Distributions granulométriques du surnageant (Surn) à 6 minutes de la resédimentation pour les sédiments bruts et la fraction fine (<40 μm) du bassin (B).	173
Figure 5-14 : Vitesses de clarification du surnageant (a) et de formation du dépôt (b), pour les fractions granulaires et le sédiment brut du bassin (B) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	174
Figure 5-15 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts du bassin (B) et du chenal (C), classés sédiment sableux et limoneux (SL1) et de sédiments bruts de la mer chenal (Mc) et de la mer plage (Mp) classés sédiments sableux et limoneux (SL2) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	176
Figure 5-16 : Cinétiques de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des sédiments sableux et limoneux (SL1) du bassin (B) et du chenal (C) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique)...	176
Figure 5-17 : Cinétiques de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des sédiments sableux et limoneux (SL2) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).....	177
Figure 5-18 : Distributions granulométriques du surnageant (Surn) à 6 minutes de resédimentation pour les sédiments bruts de la mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	178
Figure 5-19 : Vitesses de clarification du surnageant (a) et de formation du dépôt (b) pour les sédiments sableux et limoneux (SL) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	179
Figure 5-20 : : Photographie des suspensions à 24h de la resédimentation, montrant les dépôts multicouches formés par les sédiments sableux et limoneux (SL). Le trait rouge en pointillés montre la limite entre les deux couches ($\Phi_V = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).	180
Figure 5-21 : Teneurs initiales en particules fines des sédiments SL (a) et largeur des couches supérieure et inférieure des dépôts hétérogènes formés après 24h de la resédimentation par les sédiments sableux et limoneux (SL) (b).	180
Figure 5-22 : Cinétiques de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des fractions fines du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_V = 2,5 \text{ \%}$ dans l'eau de mer synthétique)..	181

Figure 5-23 : Composition en matière organique (représentée par le COT), surfaces spécifiques (SBET) et composition en argiles des sédiments (bruts et fractions) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	182
Figure 5-24 : Suivie des distributions granulométriques du surnageant pendant les 20 premières minutes de la resédimentation pour les fractions fines (sédiments limoneux et argileux) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_V = 2,5\%$ dans l'eau de mer synthétique).	184
Figure 5-25 : Vitesse de clarification du surnageant (a) et de formation du dépôt (b) pour les sédiments sableux et limoneux et argileux (LA) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_V = 2,5\%$ dans l'eau de mer synthétique).	185
Figure 5-26 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts du bassin dans l'eau de mer synthétique (EMS) (a) et dans l'eau déminéralisée (ED) (b) ($\Phi_V = 2,5\%$).	187
Figure 5-27 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts de la Mer plage dans l'eau de mer synthétique (EMS) (a) et dans l'eau déminéralisée (ED) (b) ($\Phi_V = 2,5\%$).	187
Figure 5-28 : Les courbes de cinétique de clarification du surnageant (a) et de formation de dépôt (b) des sédiments bruts du bassin (B) et de la mer plage (Mp) dans l'eau déminéralisé (ED) et l'eau de mer synthétique (EMS).	189
Figure 5-29 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts du bassin (B) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % (a) et 8,5 % v/v de fraction volumique (b).	191
Figure 5-30 : Profils de transmission et de rétrodiffusion de la fraction fine du bassin (B) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % (a) et 8,5 % de fraction volumique (b).	191
Figure 5-31 : Cinétique de clarification (a) et de formation du dépôt (b) du sédiment brut et de la fraction fine du bassin (B) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % de fraction volumique (trait plein) et à 8,5 % de fraction volumique (pointillés).	193
Figure 5-32 : Profils de transmission et de rétrodiffusion du sédiment brut de la mer plage (Mp) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % de fraction volumique (a) et à 8,5 % de fraction volumique (b).	194
Figure 5-33 : Cinétique de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des sédiments bruts du bassin (B) et de la mer plage (Mp) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % (trait plein) et à 8,5 % (pointillés) de fraction volumique.	194
Figure 5-34 : Répartition de la concentration totale en HAP dans sédiments bruts des différentes zones du port étudiés : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).	195

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Teneur des groupements fonctionnels principaux (a) et les composition élémentaire (b) des acides fulviques et humiques [31].	29
Tableau 1-2 : Concentration des principales espèces chimiques présentes dans une eau de mer de salinité 35 d'après Brzozowska et al. [42].	31
Tableau 1-3 : Classification des sédiments d'après l'AIPCN (Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation) [40], d'après le GTR (Guide Technique de Réalisation des Remblais et couches) [44] et d'après Udden-Wentworth [46], [47].	32
Tableau 1-4 : Valeurs des niveaux N1 et N2 relatifs aux concentrations en métaux/métalloïdes, polychlorobiphényles (PCB), tributylétains (TBT) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le sédiment sec sur la fraction inférieure à 2 mm [63].	38
Tableau 1-5 : Valeur seuils en HAP autorisés dans les eaux côtières, selon la Directive n° 2013/39/UE de l'Union Européenne (UE) (2013).	39
Tableau 1-6 : Valeurs de quelques indices/ratios moléculaires caractérisant l'origine des HAP [73] : Anthracène (Ant), Phénanthrène (Phe), Fluorène (Flu), Benzo(a)pyrène, Chrysène (Chr), Indeno(123,cd)pyrène (IP), Benzo(ghi)pyrène (BghiP).	43
Tableau 1-7 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires. (a) [79], (b) [80], (c) [55] : 1 Cancérogène, 2A probablement cancérogène, 2B possiblement cancérogène, 3 Inclassable, n.e: non évalué et (d) [70].	45
Tableau 1-8 : Principales constantes d'équilibre permettant de définir le comportement des HAP dans le milieu marin.	51
Tableau 2-1 : Différents sels constituant l'eau de mer synthétique (EMS) préparée.	76
Tableau 2-2 : Indices de réfraction ($\lambda=589$ nm) utilisés pour cette étude [144].	79
Tableau 2-3 : Conditions expérimentales d'extraction des HAP des sédiments par ASE.	84
Tableau 2-4 : Composition des matériaux modèles réalisés pour l'étude, reflétant les sédiments réels.	89
Tableau 2-5 : Différentes techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des sédiments du Grau du Roi.	94
Tableau 3-1 : Teneurs en argile, limon et sable, surfaces spécifiques BET et teneurs en eau des sédiments bruts du port du Grau du Roi.	99
Tableau 3-2 : Statistiques des teneurs en argile, limon et sable des sédiments marins français [27].	99
Tableau 3-3 : Liste des produits de décomposition identifiés par spectroscopie de masse pour le sédiment brut du bassin.	114
Tableau 3-4 : Matrice de corrélation des caractéristiques des sédiments bruts (<1mm), de la matière organique (COT) et des HAP.	121
Tableau 3-5 : Matrice de corrélation entre la surface spécifique BET, la matière organique (COT) et la concentration en HAP pour chaque sédiment étudié.	126

Tableau 3-6 : Matrice de corrélation de la surface spécifique BET, de la matière organique (COT) et des HAP par type de fraction granulaire.....	130
Tableau 3-7 : Valeurs de quelques indices/ratios moléculaires caractérisant l'origine des HAP [73], avec Anthracène (Ant), phénanthrène (Phe), fluorène (Flu), benzo (a) anthracène (BaA) et chrysène (Chr).	131
Tableau 4-1 : Récapitulatif des caractéristiques des fractions granulaires et des sédiments bruts du port du Grau du Roi.	138
Tableau 4-2: Composition des mélanges modèles réalisés pour l'étude de l'adsorption du pyrène, reflétant les sédiments réels.	150

Glossaire

Agglomérat

Assemblage labile de particules « élémentaires » (simples ou agrégées) liées entre elles par des forces physico-chimiques de surface.

Agrégat

Assemblage de particules liées entre elles par des forces iono-covalentes. Les particules originales qui ont permis sa formation ne peuvent pas être recouvertes par simples moyens physico-chimiques.

Colloïdes

Un système colloïdal est une dispersion dans un milieu porteur de particules soumises à une agitation Brownienne suffisamment importante pour ne pas sédimenter. Ces particules submicroniques ont une taille inférieure à 1 μm .

Dragage portuaire

Action qui consiste soit à créer, approfondir, élargir ou agrandir les chenaux d'accès, les bassins et les docks portuaires, soit à maintenir les seuils d'accès aux navires (dragages d'entretien).

Granulométrie

Mesure des dimensions et détermination de la forme des particules ou des grains. Terme également employé à la place de « distribution granulométrique ».

Granularité (adjectif : granulaire)

Ensemble de caractéristiques géométriques (taille, forme, surface) définissant l'état d'un système granulométrique.

Mise en suspension ou resuspension

Action de remise en mouvement dans le liquide (colonne d'eau) de particules déposées.

Particule

Ce terme sera utilisé pour désigner d'une manière générale une entité de matière solide en suspension. Il peut définir une particule unitaire (constituée d'une seule entité), un agglomérat ou un agrégat (constitué de plusieurs entités).

Resédimentation

Sédimentation, suite à une remise en suspension des particules du sédiment (notamment par le dragage, le courant marin etc...).

Suspension (ou dispersion liquide/solide)

Système thermodynamiquement instable, formé d'un liquide, pouvant contenir des ions ou molécules, dans lequel sont dispersées des particules solides. Ces systèmes sont donc caractérisés par la présence d'interphases.

Sédimentation

Phénomène de dépôt de particules en suspension, sous l'action de la pesanteur (parfois d'une force centrifuge).

Texture (des sédiments)

Terminologie généralement utilisée pour qualifier les sols, mais pouvant aussi être utilisée pour les sédiments, la texture indique l'abondance relative, de particules de dimensions variées : sable ($>63 \mu\text{m}$), limon ($2-63 \mu\text{m}$) ou argile ($<2 \mu\text{m}$).

Abréviations

AH : Acide Humique

AICPN : Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation

BET : Brunauer Emmett et Teller (méthode de mesure de la surface spécifique)

C2MA : Centre des Matériaux des Mines d'Alès

CEREMA : Centre d'Études et d'Expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement

CIT : Carbone Inorganique Total

COD : Carbone Organique Dissout

COT : Carbone Organique Total

CT : Carbone Total (organique et inorganique)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDX : Energie Dispersive de Rayons X

EMQ : Eau milliQ

EMS : Eau de Mer Synthétique

CREER : Centre de Recherche et d'Enseignement sur l'Environnement et les Risques

CG-SM : Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

GEODE : Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement

GTR : Guide Technique de Réalisation des Remblais et couches

HAP : Hydrocarbure(s) Aromatique(s) Polycyclique(s)

NIST : National Institute of Standards and Technology

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MO : Matière Organique

MOC : La matière organique carbonée

MOD : Matière organique dissoute

MON : Matière organique naturelle

MOP : Matière organique particulaire

N1 : Seuil de contamination de niveau 1

N2 : Seuil de contamination de niveau 2

NF : Norme Française

NQE : Norme de Qualité Environnementale

PCB : Polychlorobiphényles

PIDS : Polarisation Intensity Differential Scattering

Py-CG/MS : Pyrolyse Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

SPE : Extraction en Phase Solide

TBT : Tributylétain

US : Ultra-Sons

USDA : United States Department of Agriculture

USEPA : United States Environmental Protection Agency

Introduction générale

Dans les ports, la circulation des navires combinée à la dynamique sédimentaire provoquent des phénomènes d'envasement empêchant la libre circulation et la sécurité des navires. Il est donc nécessaire d'effectuer des opérations de dragage qui consistent à évacuer les sédiments afin d'assurer une hauteur d'eau suffisante pour le passage des navires. Le dragage est non seulement indispensable pour la sécurité de la navigation maritime et pour l'accès aux ports, mais il constitue aussi un enjeu pour le développement et le maintien des activités portuaires. En France, environ 30 millions de tonnes de sédiments (matière sèche) sont dragués chaque année dans les ports [1].

Toutefois, l'activité humaine des zones côtières engendre le rejet d'un nombre important de polluants dans l'environnement. Ces contaminants sont transportés dans le milieu aquatique via des sources ponctuelles (effluents industriels et urbains, déversement des navires) ou diffuses (eaux de ruissellement et dépôts atmosphériques). Une partie de ces contaminants introduits dans le milieu marin s'accumule dans les sédiments qui constituent un réservoir de contaminants inorganiques et organiques [2]. Ainsi, les sédiments marins peuvent être vecteurs de pollution lorsqu'ils sont perturbés, déplacés ou relocalisés [3]. En effet, une perturbation des sédiments pollués, telle que le dragage, peut les remobiliser dans la colonne d'eau pouvant potentiellement impacter l'écosystème marin [4]. Il est donc possible qu'au cours du dragage les polluants soient dispersés dans la colonne d'eau et/ou transportés loin du lieu de dragage. Le dragage peut donc représenter un risque de pollution des eaux côtières et affecter durablement l'écosystème aquatique. Effectivement, selon un rapport de l'Engineer Research and Development Center (ERDC) de 2008 de la U.S. Army Corps of Engineers [5], dans le contexte de dragage de sédiments sur des sites contaminés, quatre questions pertinentes se posent sur les répercussions du dragage, les « 4R » : la *Resuspension* des sédiments, le *Relargage* de contaminants, les *Résidus* des sédiments contaminés produits par le dragage et/ou restants après le dragage, et le *Risque* environnemental. Ce projet de thèse porte sur les deux premiers : « R », c'est-à-dire la *Resuspension* et le *Relargage* des contaminants organiques associés aux sédiments.

Ce projet de thèse relève d'une situation communément présente dans les ports, nécessitant d'effectuer des opérations de dragage tout en maîtrisant la mobilisation de la pollution. Notamment pour les ports de la méditerranée plus spécifiquement du Golf du Lion, qui sont majoritairement des ports de plaisance et qui sont peu ou pas dragués et donc susceptibles de présenter un niveau de pollution assez élevée. Ainsi, pour réaliser cette thèse, le port du Grau du Roi a été choisi. En effet, ce port n'a jamais été dragué, et il est à proximité de zones sensibles nécessitant de contrôler la dispersion de contaminants en cas de dragage (zones de baignade, Port Camargue et zone Natura

2000). Il s'inscrit dans la suite du projet ECODREDGE MED porté par la régie autonome de Port Camargue, et de la thèse de Fanny Coulon [6] qui portait sur la *Contribution à l'étude des sédiments marins lors d'opérations de dragage portuaire : re-sédimentation et mobilisation de la pollution organique*.

L'objectif aujourd'hui est donc d'identifier et d'étudier les moteurs potentiels de mobilisation de la pollution organique au cours du dragage. Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'étude de la mobilisation de la pollution organique et plus particulièrement les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Ce sont des polluants issus de la transformation de la matière organique (origine naturelle), de déversement accidentel de pétrole et de la combustion à haute température de matières organiques (origine anthropique) [7]. Les HAP sont ubiquitaires dans l'environnement (présent dans l'eau, l'air, sol et sédiment) et présentent un danger pour l'environnement à cause de leur toxicité et cancérogénicité. Dans le milieu marin, leur structure chimique leur permet d'être majoritairement présents dans les sédiments et aussi dans l'eau dans une moindre mesure [8], [9]. Différentes études ont montré que la mobilité des HAP pourrait être tributaire, d'une part, de la capacité de remise en suspension des sédiments pollués [10], [11], et d'autre part de la capacité des matériaux remis en suspension à les adsorber/désorber [12]–[16] à s'agglomérer/se disperser et aussi à resédimer. En effet, les HAP peuvent être présents dans le milieu marin selon différentes formes (libres, adsorbés à des colloïdes, ou à la matrice sédimentaire en suspension), qui n'ont pas les mêmes capacités de déplacement. Les HAP libres ou adsorbés à des colloïdes, telles que les matières organiques sédimentaires, peuvent être diffusés dans l'eau interstitielle à travers l'interface eau/sédiment et dans la colonne d'eau [17]. Les HAP adsorbés aux sédiments massifs sont plus ou moins mobilisés, selon la granulométrie des sédiments. Une perturbation du système marin telle que le dragage peut impacter cette mobilité, soit en augmentant la capacité des HAP à être diffusés dans l'eau, soit en conduisant à une remobilisation dans la colonne d'eau des sédiments et des HAP adsorbés.

Pour répondre à cette problématique de mobilisation des HAP, il conviendra donc de réaliser des développements métrologiques adaptés afin de caractériser les interactions des composants du système sédiment/HAP/eau (sédiment/HAP, eau interstitielle/HAP), l'état de dispersion/agglomération et son évolution dans le temps, ainsi que leur stabilité physicochimique lorsqu'ils sont remis en suspension.

Dans ce contexte, une approche expérimentale pluridisciplinaire, combinant le domaine des matériaux à celui de la chimie environnementale a été mise en place. Les travaux présentés visent à améliorer les connaissances déjà existantes sur les sédiments marins portuaires, notamment par une approche de caractérisation physico-chimique et morpho-granulométrique, et à évaluer leur

comportement à la sédimentation/resédimentation. Cela a été réalisé en étudiant les interactions sédiments/HAP à l'échelle moléculaire, les phénomènes d'agglomération/dispersion à l'échelle particulaire (échelle mésoscopique) et le comportement à la sédimentation à l'échelle macroscopique. La méthodologie expérimentale mise en place est schématisée et détaillée sur la Figure 0-1 ci-dessous. Ce schéma résume les différents mécanismes pouvant se produire lors d'une perturbation telle que le dragage, provoquant la remise en suspension de sédiments ainsi que les moyens qui ont été mis en place pour l'étude de ces mécanismes.

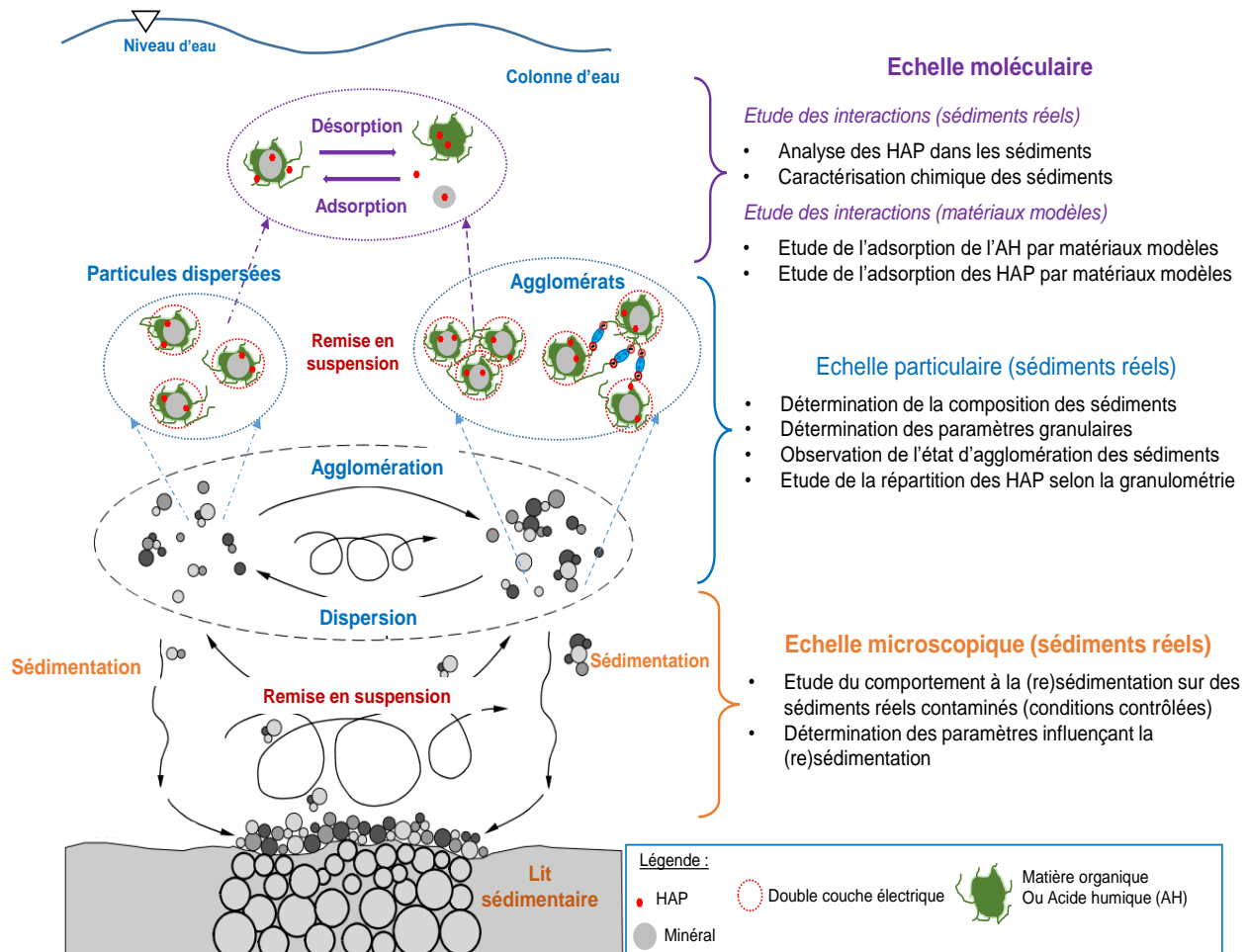


Figure 0-1 : Schéma de la méthodologie expérimentale utilisée pour l'étude des facteurs pouvant influencer la mobilisation des HAP (adaptée de Mietta [18])

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique, subdivisée en cinq parties. Un premier point aborde la problématique du dragage des sédiments, dont les enjeux de son impact et la réglementation relative à la gestion des sédiments portuaires et à la qualité de l'eau de mer. En second lieu la composition hétérogène des sédiments marins est détaillée. Le troisième point est axé

sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), polluants ciblés dans cette thèse. Leurs origines, leur composition chimique, leurs caractéristiques physico-chimiques seront abordées. La quatrième partie fait le point sur les différentes interactions entre les HAP et les compartiments du milieu marin (colonne d'eau et sédiment). Pour finir, la dernière partie aborde les mécanismes intervenant dans la remise en suspension des HAP, identifiés comme pouvant conditionner leur transport et leur relargage.

Le second chapitre présente les matériaux étudiés, les méthodes et méthodologies de caractérisation utilisées durant cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'identification et caractérisation des composants du système étudié (matières organiques, particules minérales, eau interstitielle, HAP), la mise en évidence des différentes interactions (sédiment/HAP, eau interstitielle/HAP) ainsi que les paramètres pouvant influencer ces interactions. Les sédiments prélevés au Port du Grau du Roi ont été caractérisés en considérant l'ensemble des populations granulaires (sédiment brut), mais aussi en considérant les différentes fractions granulométriques obtenues par tamisage humide. Le niveau de contamination par les HAP de différentes zones du port du Grau du Roi a été déterminé. La répartition de la matière organique (MO) et des HAP selon la granulométrie (dans les fractions granulaires) a été étudiée.

Le chapitre quatre porte sur l'étude des paramètres influençant les interactions entre les différents constituants du sédiment. L'étude est réalisée avec des matériaux modèles reflétant la composition du sédiment marin. L'adsorption de la MO (acide humique) par les phases minérales (quartz et calcite), ainsi que l'adsorption d'un HAP (le pyrène) par différents matériaux modèles ont été abordées. Les paramètres, identifiés comment pouvant influencer l'adsorption, tels que la force ionique et la nature chimique des constituants du sédiment, ont été investigués.

Le chapitre cinq est axé sur l'identification des différents facteurs qui exercent une influence sur le comportement à la sédimentation et resédimentation des particules et par conséquent sur les substances associées telles que les HAP. Les paramètres pouvant influencer ces comportements, comme la distribution en taille des particules, la fraction volumique et la force ionique, sont examinés.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I. Introduction

Cette synthèse bibliographique porte sur le système sédiment marin/HAP et les mécanismes identifiés comme pouvant être à l'origine de la mobilisation des HAP dans un contexte de remise en suspension de sédiment tel que le dragage. Un premier point abordera la problématique des sédiments marins, avec notamment une vision globale sur les enjeux et les impacts du dragage portuaire, et enfin la réglementation relative à la gestion des sédiments de dragage. Le deuxième point est axé sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), polluants ciblés dans cette thèse. Leurs origines, leur composition et leurs caractéristiques physico-chimiques seront abordés. La troisième partie fera le point sur les différentes interactions entre les HAP et les compartiments du milieu marin (l'eau et les différents constituants du sédiment). La compréhension des interactions qui régissent la présence des HAP dans le milieu marin est essentielle dans cette étude. Pour finir, la dernière partie abordera les mécanismes intervenant dans la remise en suspension des HAP, pouvant conditionner leur transport et leur relargage.

II. Dragage des sédiments marins

III. Problématique du dragage des sédiments marins

Dans les ports la circulation des navires combinée à la dynamique sédimentaire provoquent des phénomènes d'envasement empêchant la libre circulation et la sécurité des navires. Il est donc nécessaire d'effectuer des opérations de dragage, consistant à extraire les sédiments afin d'assurer une hauteur d'eau suffisante pour le passage des navires. Le dragage est donc indispensable pour la sécurité de la navigation maritime ainsi que pour l'accès aux ports, il constitue un enjeu pour le développement et le maintien des activités portuaires. Ainsi, les quantités des matériaux dragués annuellement dans les ports de France sont considérables : 30 millions de tonnes (matière sèche) par an selon un rapport du *Centre d'Études et d'Expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement* (CEREMA) [1].

Cependant, le dragage représente également un risque de contamination des eaux côtières et peut affecter durablement les écosystèmes environnants. Selon un rapport du *Groupe d'Études et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement* (GEODE) (2014), suite à une opération de dragage ou d'immersion, il y existe des effets indirects associés à la sédimentation des sédiments

remis en suspension. Qu'il s'agisse de dragages ou d'immersions, des sédiments sont remis en suspension et dispersés dans la colonne d'eau, à des concentrations dépendant de facteurs divers (caractéristiques du milieu aquatique et des sédiments : salinité, courant, taille des sédiments...) [20]. Les sédiments remis en suspension étant potentiellement pollués, leur dispersion peut donc véhiculer des contaminants et induire des effets sur la qualité du milieu aquatique. Pour les sédiments, cela a pour conséquence le déplacement de matériaux contaminés, d'une zone vers une autre, soit directement par l'opération (dragage, transport et dépôt), soit par des phénomènes indirects de transport de particules remises en suspension dans la colonne d'eau [21]. Pour l'eau, les mécanismes de pollution proviennent exclusivement de la remise en suspension des sédiments et de leurs éventuels contaminants (transfert vers la colonne d'eau) [22]. Effectivement, la remise en suspension et la propagation de sédiments contaminés peuvent engendrer des actions dommageables vis-à-vis de la faune et de la flore marine, mais aussi vis-à-vis des professionnels et usagers de la mer. Selon Alzieu [23], même si la pratique des opérations de dragage n'est pas à remettre en cause, elle ne peut être réalisée qu'en prenant en considération les contraintes de préservation des écosystèmes côtiers. Il convient donc de prendre les dispositions nécessaires afin de limiter les impacts du dragage sur les écosystèmes aquatiques.

Le devenir des sédiments après dragage, est aussi un des points à prendre en compte lors d'une opération de dragage. Pour la gestion des sédiments marins, l'immersion en mer (clapage) est l'une des solutions traditionnelles la plus utilisée. L'immersion demeure le principal mode de gestion des matériaux dragués, par exemple en 2017, 87 % de la quantité totale des sédiments dragués ont été immergés [1]. Une autre solution concerne la mise en dépôt à terre. Cette solution est, d'une part coûteuse car elle nécessite de grandes surfaces de stockage, engendre des frais de transport et elle peut conduire, d'autre part, à disperser des contaminants vers les eaux souterraines via le ruissellement et la perméabilité des sols [24], [25]. Actuellement, le contexte législatif français, européen et international conduit à une plus grande protection de l'environnement [26], en mettant en place un cadre réglementaire qui est détaillé section III. 3 et section III. 4. Dans ce contexte, la gestion des sédiments est orientée de plus en plus vers la valorisation en respectant les critères techniques, environnementaux et économiques. Les sédiments extraits peuvent être utilisés pour effectuer des opérations de remblaiement, afin de reconstituer les plages, ou encore être employés comme granulats marins pour répondre aux besoins du secteur de la construction [19]. En fonction des caractéristiques des sédiments, la valorisation peut intéresser plusieurs domaines tels que le génie civil en utilisant les sédiments comme matière première, l'agriculture pour l'amendement des sols et la réhabilitation de sites naturels [27]. Ces filières de valorisation ont pour principaux avantages de limiter les volumes mis en dépôt à terre et immergés en mer et ainsi diminuer les coûts des opérations de dragage et l'impact environnemental [26].

Dans la zone concernée par cette étude, qui est celle des ports de pêche et de plaisance du Golfe du Lion (bassin de la méditerranée), les dragages effectués sont en général des opérations d'entretien des niveaux bathymétriques. Les quantités de sédiment draguées dans les ports méditerranéens, sont faibles en comparaison aux autres ports. En 2017 sur les 30,5 millions de tonnes (matière sèche) de sédiments dragués en France, 91,7 % sont dragués par les cinq grands ports maritimes (Dunkerque, Calais, Boulogne, le Havre et la Rochelle) contre 0,6 % pour les ports méditerranéens [1]. Les ports de la Méditerranée constituent des cas particuliers, car les conditions hydrodynamiques y sont moins propices à l'envasement. Ainsi les opérations de dragage sont moins fréquentes qu'en Atlantique ou en Manche, mais elles sont aussi problématiques compte tenu de la sensibilité du milieu marin méditerranéen et du manque de foncier pour le stockage à terre. Ces ports n'étant pas dragués régulièrement, il peut en résulter une présence majorée des contaminants dans les sédiments. Ainsi dans le contexte des ports méditerranéens, le dragage présente un risque de mobilisation de sédiments historiquement pollués vers des zones sensibles environnantes (zones de baignade, zones protégées telle que Natura 2000...).

III. 1. Généralités sur le sédiment marin

III. 1. 1. Définition

Selon le dictionnaire de géologie, les sédiments peuvent être définis comme étant « Un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport » [28]. Ils proviennent de trois origines [28] :

- Origine endogène : ce sont tous les débris issus de la décomposition de végétaux et de cadavres d'animaux peuplant les écosystèmes aquatiques. En général, toutes les particules proviennent de la production autochtone du milieu ;
- Origine exogène : il s'agit de particules issues du ruissellement des eaux ou transportées par les vents. Elles proviennent de l'érosion des sols, de la décomposition de la matière organique, dus aux rejets agricoles, industriels ou domestiques.
- Origine diagenèse : cela correspond à l'ensemble des phénomènes d'altération, de précipitation, de transformation biochimique et physico-chimique, qui se produisent dans un bassin de sédimentation.

III. 1. 2. Composition géochimique

Les sédiments sont composés des trois phases physiques : une phase solide minérale et organique majoritaire, une phase liquide composée des eaux interstitielles et une phase gazeuse minoritaire.

III. 1. 2. 1 La phase minérale

La composition minérale des sédiments diffère selon leur provenance, mais de manière générale les analyses chimiques et minéralogiques des sédiments montrent qu'ils sont majoritairement composés de silicates, aluminates et carbonates (Si, Al, K, Na, Mg, CaCO₃, MgCO₃...) [28].

On distingue deux types de minéraux dans les sédiments [29] :

- Les minéraux primaires résultant de l'altération physique des roches : quartz, feldspaths ;
- Les minéraux secondaires (issus de la dégradation des minéraux primaires) comprenant :
 - **Les silicates**, parmi lesquels on trouve les phyllosilicates qui sont les argiles minéralogiques. Les argiles présentent une structure en feuillets qui leur permet pour certaines d'entre elles, comme la montmorillonite ou la vermiculite, d'atteindre des surfaces spécifiques de l'ordre de 700-800 m²/g. Ces surfaces spécifiques très élevées ainsi que la structure en feuillets, font que les argiles retiennent l'eau et sont supposées jouer un rôle important dans la rétention de polluants [30] ;
 - **Les carbonates et sulfates** présentant une solubilité élevée. Leurs équilibres de dissolution peuvent ainsi impacter partiellement le pH ;
 - **Les oxyhydroxydes métalliques**, principalement de fer, de manganèse et d'aluminium. Ces minéraux sont présents dans la fraction argileuse des sols et des sédiments. Leur faible taille implique également une surface spécifique élevée (30 – 600 m²/g).

III. 1. 2. 2 La phase organique

La composition chimique et la structure chimique de la phase organique des sédiments, encore appelée matière organique (MO), diffèrent en fonction des caractéristiques du matériau dont la MO est issue et aussi fonction de son altération au cours du temps. Elle peut être d'origine naturelle ou anthropogénique. Selon son origine, elle est constituée de différents composés organiques, soit des constituants issus des plantes et des animaux du milieu soit des constituants d'origine anthropogéniques tels que le charbon, des résidus de combustion. Ces composés peuvent être à l'état libre ou en association avec les minéraux constituant les sédiments.

La MO observable dans l'environnement est un mélange complexe de composés aux propriétés diverses [31] dont la majorité n'est pas identifiée. Cependant, malgré ces différences, la MO des sédiments marins contient généralement des proportions de composés similaires : 10 à 20 % de glucides, 10 % de composés azotés (principalement des acides aminés) et 5 à 15 % de lipides. La portion restante de matière organique non caractérisée est un ensemble de composés complexes relativement résistants à la dégradation biologique, appelés substances humiques [32]. Ces dernières représentent en général 40-90 % de la matière organique naturelle [31].

La nature et quantité de la MO des sédiments marins varient selon son origine et les processus de formation (incorporation de la MO dans le complexe sédimentaire). Pour les sédiments marins méditerranéens les teneurs massiques en MO s'échelonnent de 0 à 20-30 % [33]. En plus de présenter des sites de sorption et/ou de complexation privilégiés pour les polluants organiques et inorganiques, la phase organique des sédiments joue un rôle essentiel dans l'activité trophique des micro-organismes et du benthos [25].

La matière organique naturelle (MON) peut être divisée en deux familles :

- Les substances humiques : principalement acides humiques (AH), acides fulviques (AF) et humine.
- Les substances non humiques : acides organiques, hydrocarbures, protéines, peptides, acides aminés, lipides, lignine.

Lors de la sédimentation, les biopolymères (comme les lipides, les protéines, les carbohydrates) sont dégradés et condensés pour former les substances humiques [32]. La Figure 1-1 reporte l'évolution de la MON au cours du temps. Les substances humiques sont encore sujettes à des modifications de structure au cours du temps, avec comme produits finaux le kérogène et le charbon. Au cours de ces processus, les rapports hydrogène/carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C) diminuent. Il en résulte une augmentation de la teneur en carbone organique de la matière organique. La composition de la MON varie dans le temps selon son environnement, elle n'a donc pas une structure figée.

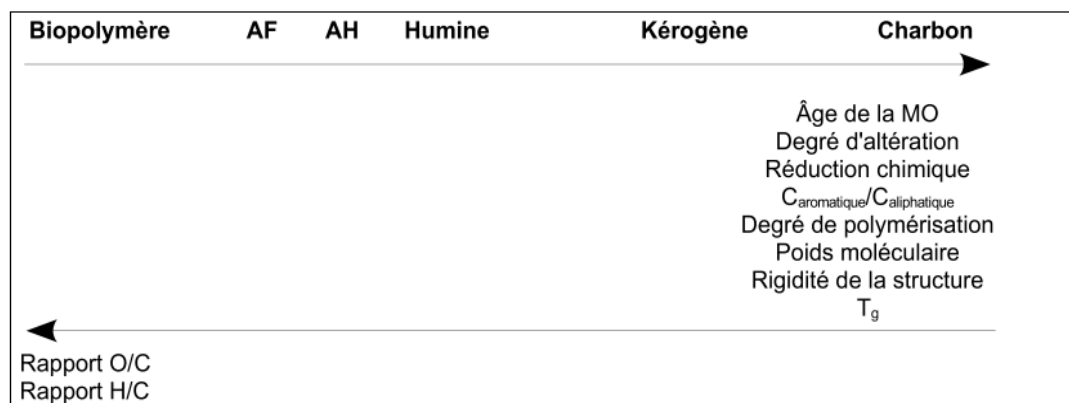


Figure 1-1 : Schéma illustrant l'évolution des caractéristiques de la matière organique (MO) au cours de son altération avec le temps, : Acide Humique (AH) et Acide fulviques (AF) [29].

Les substances humiques sont des polymères naturels constitués principalement de carbone et d'oxygène et définies par leur solubilité dans différents milieux [31]. Elles combinent des propriétés tensioactives, complexantes et de sorption. Elles jouent un rôle important dans les interactions complexes qui existent dans les sédiments. Les substances humiques peuvent être divisées en trois groupes [31], [34], [35] :

- Les acides fulviques (AF) : composés solubles en solution aqueuse pour une large gamme de pH. Ils représentent souvent la fraction la plus importante des substances humiques totales. Ils sont de couleur jaune à jaune marron,
- Les acides humiques (AH) : composés solubles uniquement à un pH supérieur à 2. Ils sont de couleur marron foncé à noire,
- L'humine : qui est la fraction insoluble quel que soit le pH, donc difficilement extractible et très mal connue. Elle est de couleur noire.

Les AH et AF possèdent des groupements fonctionnels de différentes natures : acides carboxyliques, énols, alcools, phénols, cétones, etc. Tous ces groupements leur confèrent un caractère hydrophile, contrairement à la présence de nombreux cycles aromatiques constituant des sites hydrophobes. Il est difficile de définir une formule chimique générique des substances humiques en raison de nombreuses voies métaboliques, synthétiques et de leur évolution au cours du temps. En général, leur caractérisation concerne leur composition élémentaire, ainsi que les différents types de groupements fonctionnels comme indiqué par Stevenson (1994) dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Teneur des groupements fonctionnels principaux (a) et les composition élémentaire (b) des acides fulviques et humiques [31].

Groupement	% Acide humique	% Acide fulvique
Acidité totale	5,6 - 7,7	6,4 - 14,2
COOH	1,5 - 5,7	6,1 - 11,2
OH phénolique	2,1 - 5,7	0,3 - 5,7
OH alcool	0,2 - 4,9	2,6 - 9,5
C=O quinconique	1,4 - 2,6	0,3 - 2,0
C=O cétonique	0,3 - 1,7	1,6 - 2,7
OCH ₃	0,3 - 0,8	0,3 - 1,2

(a)

Eléments	% Acide humique	% Acide fulvique
Carbone	53,8 - 58,7	40,7 - 50,6
Oxygène	32,8 - 38,3	39,7 - 49,8
hydrogène	3,2 - 6,2	3,8 - 7,0
Azote	0,8 - 4,3	0,9 - 3,3
Soufre	0,1 - 1,5	0,1 - 3,6

(a)

Quelques propriétés générales des substances humiques sont ici précisées :

- Solubilité dans l'eau : les acides humiques sont solubles dans l'eau [36] (1996);
- Pouvoir tampon : les fonctions COOH et OH confèrent aux AH un pouvoir tampon sur une large gamme de pH [36];
- Selon Gaffney et al. (1996), les AH et AF se trouvent dans l'eau sous forme dissoute et/ou colloïdales, comme illustré par la Figure 1-2.

De façon générale, la MON peut être classée en : matière organique particulaire (MOP), qui est la fraction retenue sur un filtre de 0,45 ou 0,7 μm (définie arbitrairement), la matière organique dissoute (DOM), la fraction qui traverse ce filtre de 0,45 ou 0,7 μm , et la matière organique colloïdale, dont la taille se situe entre 1 nm et 1 μm [34], [35].

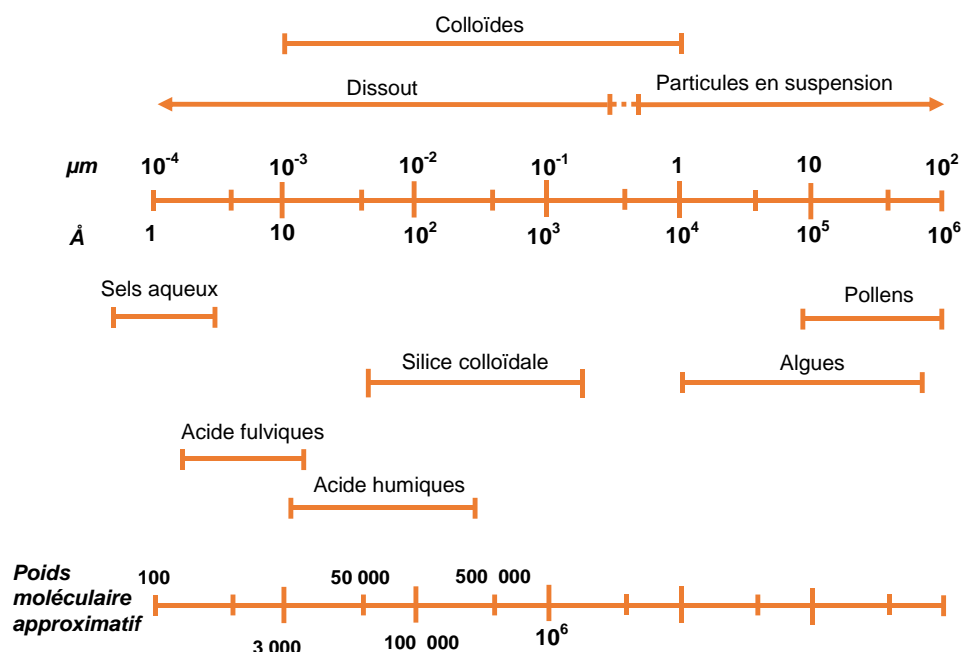


Figure 1-2 : Plage de la taille des particules en phase aqueuse. Les unités, micron (μm) et angström (\AA), sont en échelle logarithmique, tandis que les masses molaires sont approximatives et sans échelle (adaptée de Gaffney et al. [34]).

III. 1. 2. 2. 1. Matière organique carboné (MOC)

Pour les différents types de matière organique existant dans les sols et sédiments, une distinction est faite entre la matière organique carbonée (MOC) et les autres types de MO. Cette catégorie regroupe le carbone noir (BC en anglais pour Black Carbon), le charbon ainsi que le kérogène. Ce type de matière organique regroupe les MO contenant beaucoup de carbone, qui possèdent plus de cycle aromatique, les rendant ainsi plus hydrophobe que les MO telles que les substances humiques [37]. Cette forte teneur en cycles aromatiques, procure à la MOC une plus grande capacité à adsorber les HAP que la MON [37].

III. 1. 2. 2. 2. Matière organique « condensée » et matière organique « expansée »

Les termes MO « expansée » et MO « condensée » souvent rencontrés dans la littérature [25], [29], [38], [39] sont une forme de classification de la MO des sédiments et des sols. Ces dénominations sont principalement utilisées afin d'expliquer les phénomènes de sorption/désorption des contaminants. Ainsi, on parle de MO expansée, amorphe, souple ou tendre par opposition à la MO condensée, rigide et dure. D'autres dénominations issues du domaine des polymères sont également employées : la MO « souple » correspond au domaine « caoutchouteux » et la MO « dure » correspond au domaine « vitreux ». La MO « condensée » désigne le plus souvent la MOC et la MO « expansée », les autres MO telles que les substances humiques.

III. 1. 2. 3 La phase liquide

La phase aqueuse correspond à l'eau occupant l'espace entre les particules sédimentaires, appelée eau interstitielle ou eau porale [40]. Cette dernière est d'une grande importance puisque c'est par elle que se fait le transport des molécules et composés hydrophiles dans les sédiments et des sédiments vers la colonne d'eau [9], [41].

La composition de la phase liquide des sédiments marins correspond à celle de l'eau de mer. Pour l'eau de mer (Tableau 1-2), en dehors du chlorure de sodium représentant 86 % de la composition totale, il existe d'autres ions comme les bicarbonates (ou hydrogénocarbonates), le calcium et les sulfates [42]. La composition totale en sels d'une eau de mer est représentée par la salinité correspondant à la masse (en gramme) de sels dissous dans un kilogramme l'eau. La salinité peut varier d'une mer à une autre, mais une moyenne a été établie à 35 g/kg [43]. Les proportions relatives des principaux sels restent constantes d'une mer à une autre. Cette propriété est évoquée sous l'appellation de loi de Dittmar [43].

Tableau 1-2 : Concentration des principales espèces chimiques présentes dans une eau de mer de salinité 35 d'après Brzowska et al. [42].

	Concentration (g/kg)	Composition (%)
Ion chlorure Cl ⁻	19,353	55,03
Ion sodium Na ⁺	10,764	30,61
Ion sulfate SO ₄ ²⁻	2,712	7,71
Ion magnésium Mg ²⁺	1,294	3,68
Ion calcium Ca ²⁺	0,413	1,17
Ion potassium K ⁺	0,387	1,10
Ion hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻	0,142	0,40
Ion bromure Br ⁻	0,067	0,19
Acide borique H ₃ BO ₃	0,026	0,07
Ion strontium Sr ²⁺	0,008	0,02
Ion fluorure F ⁻	0,001	0,00

III. 1. 3. Granulométrie et classification des sédiments

Selon leur origine, les sédiments peuvent avoir des granulométries très différentes. Il existe plusieurs nomenclatures qui varient selon les domaines d'étude concernés (géologie, environnement...) et les pays. Quelques classifications rencontrées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 1-3 . L'Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation (AIPCN) a mis au point un référentiel commun de classification des sols, sédiments et roches admis et utilisables par les différents acteurs de l'industrie du dragage [40]. On distingue les argiles de taille inférieure à 2 μm , les limons de 2 à 60 μm et les sables de 60 μm à 2 mm. Dans d'autres études de l'industrie du dragage ayant en plus pour objectif la valorisation dans la construction, la classification du Guide Technique de Réalisation des Remblais et couches [44] est beaucoup utilisée [27], [45]. La classification d'Udden-Wentworth couramment utilisée en géologie, considère que la limite entre argile et limon est à 4 μm [46], [47].

Tableau 1-3 : Classification des sédiments d'après l'AIPCN (Association Internationale Permanente des Congrès de Navigation) [40], d'après le GTR (Guide Technique de Réalisation des Remblais et couches) [44] et d'après Udden-Wentworth [46], [47].

	GTR	AIPCN	Udden-Wentworth
Sable	63-2000 μm	60-2000 μm	63-2000 μm
Limon	2-63 μm	2-60 μm	4-63 μm
Argile	<2 μm	< 2 μm	<4 μm

Les sédiments peuvent aussi être classés selon leur teneur en argile, limon et sable en utilisant un système de coordonnées triangulaires, tel que proposé par l'United States Department of Agriculture (USDA) sur la Figure 1-3, qui permet de nommer un sol ou un sédiment selon sa « texture ». La texture des sédiments exprime le pourcentage d'éléments minéraux présents dans les sédiments par rapport à leur dimension particulière, indépendamment de la nature et de la composition des minéraux présents [48]. Les distributions en taille des sédiments peuvent ainsi être comparées, en les mettant sur un diagramme ternaire. Cette manière de présenter les données est simple et facilite la classification des sédiments ainsi que la comparaison de différents échantillons. Différents triangles de classification existent, dont le triangle des textures de l'USDA [48] qui est illustré Figure 1-3.

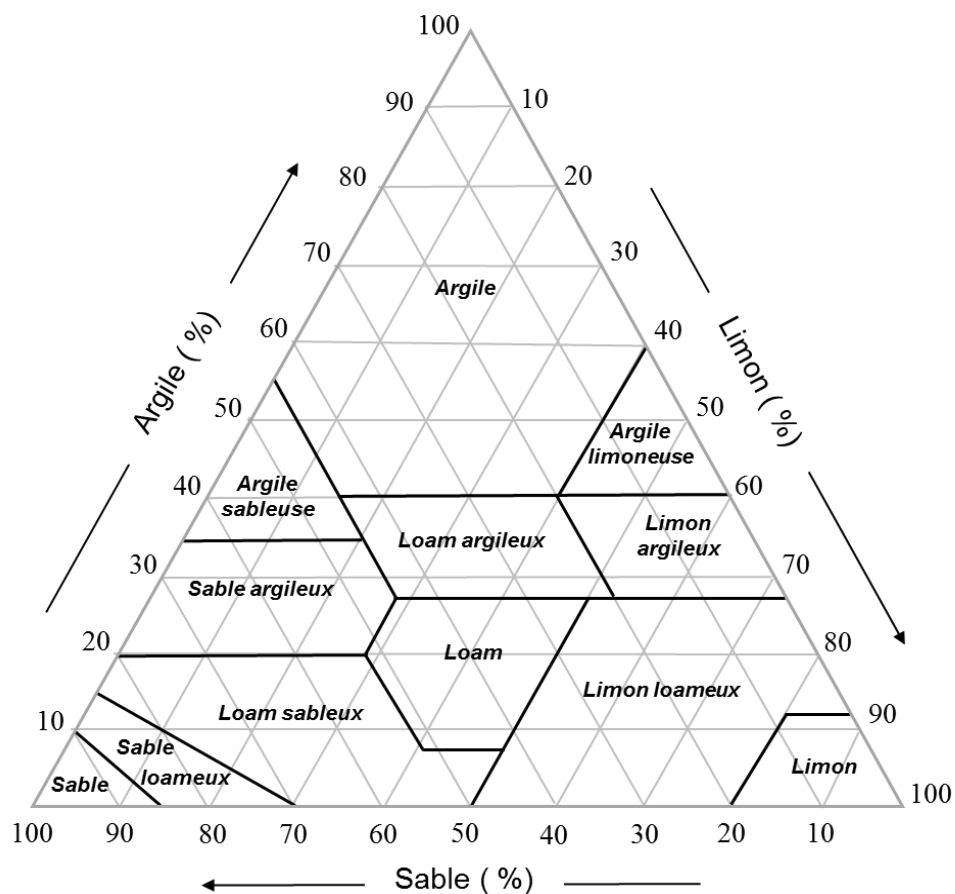


Figure 1-3 : Triangle de texture des sols et sédiments proposé par l'USDA, montrant les pourcentages d'argile, limon et sable pour les 12 classes de textures de base [48].

III. 1. 4. Récapitulatif du sédiment marin et ses constituants

La Figure 1-4, illustre le sédiment marin dans toute sa complexité, tel qu'il est abordé dans la littérature. Sur cette figure, sont regroupés les principales caractéristiques du sédiment marin : la diversité granulaire, la composition hétérogène (phase minérale, organique et liquide) et les types de polluants (organiques et inorganiques).

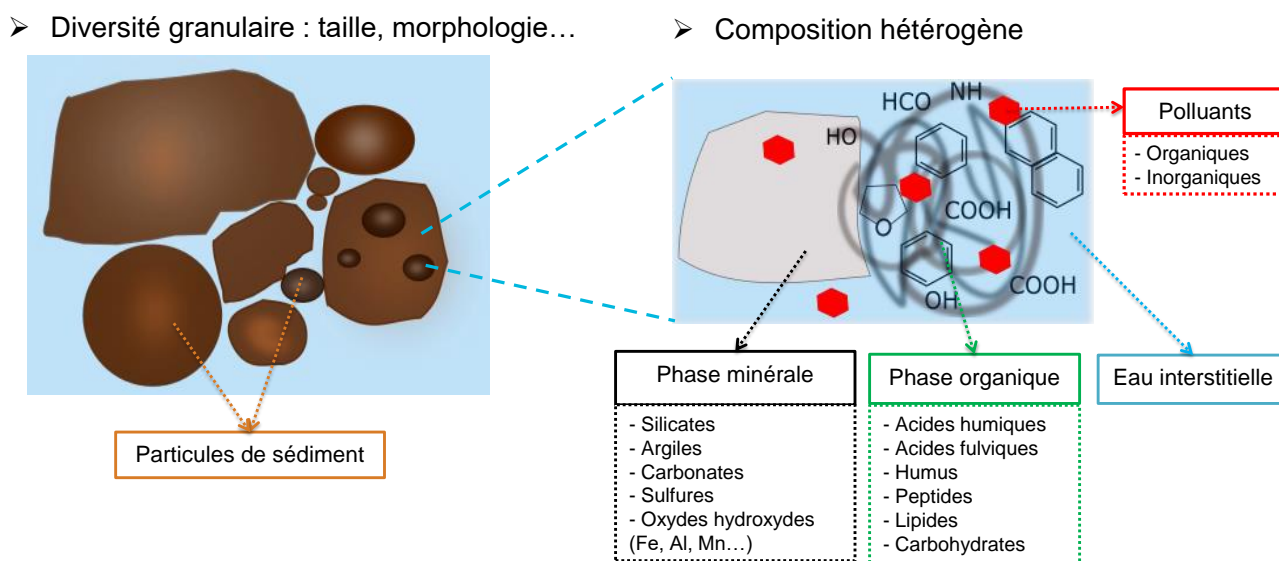


Figure 1-4 : Schéma récapitulatif des caractéristiques du sédiment marin : sa granulométrie et sa composition.

III. 2. Pollution des sédiments marins

Dès les années 1970, les sédiments ont été reconnus comme étant la destination finale des polluants [49]. En effet, de nombreux polluants se dispersent dans les différents compartiments de l'environnement (air, eau, sol/sédiment) lors de leur cycle de vie. En fonction des propriétés physicochimiques de ces molécules, elles se dispersent entre ces compartiments, se dégradent, se stockent dans les sols et sédiments par adsorption sur la matière organique ou la phase minérale des sédiments [50]. Généralement, les polluants d'origine anthropique présents dans les sédiments proviennent essentiellement de l'industrie, des transports maritimes, aériens et terrestres, des rejets urbains et agricoles, ou encore des décharges sauvages de déchets solides ou liquides [19].

III. 2. 1. Polluants inorganiques

Les éléments traces métalliques (ETM), souvent appelés également métaux traces, sont naturellement présents dans les fonds géochimiques. Ils forment la famille de polluants inorganiques la plus large et la plus préoccupante. Les ETM les plus fréquemment étudiés dans les sédiments sont le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium, le mercure, l'arsenic et le chrome. Ces polluants proviennent le plus souvent d'apports anthropiques [51]–[54].

III. 2. 2. Polluants organiques

III. 2. 2. 1 Micropolluants

La pollution organique est majoritairement constituée d'une contribution anthropique. En effet, même si des molécules provenant de la décomposition de faune et flore marine peuvent avoir un caractère nocif pour l'environnement, leur quantité extrêmement faible rend leur effet potentiel insignifiant. Les polluants organiques anthropiques en revanche sont beaucoup plus préoccupants. Dans le milieu marin, et en particulier dans les sédiments, on retrouve couramment des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques (HAP) [55] mais aussi des polychlorobiphényles (PCB) [56], [57] et des composés organométalliques de type organoétain [58].

Cette liste tend à s'allonger avec l'introduction sur le marché de nouvelles substances, et de nouvelles pratiques industrielles, créant de nouveaux sous-produits potentiellement rejetés dans l'environnement.

III. 2. 2. 2 Microplastiques

Ces dernières années, un type de polluant préoccupe beaucoup le domaine de l'environnement, ce sont les microplastiques. Compte tenu de leur forte présence dans les cours d'eau, les mers et les

océans et de leur impact sur la faune et la flore aquatique, les produits de la pêche ainsi que l'eau de consommation, les microplastiques sont des sujets d'étude de haute importance [59], [60].

Les microplastiques (MP) sont définis de façon informelle comme des plastiques de petites tailles, millimétriques et submillimétriques, facilement identifiables à l'aide d'un microscope. La limite de taille supérieure des microplastiques majoritairement adoptée est 5 mm. Ce terme est communément utilisé pour désigner des particules de polymères synthétiques d'une large gamme de taille, de forme et de couleur se démarquant des particules naturelles [61]. Deux catégories de microplastiques sont définies : les microplastiques primaires et les microplastiques secondaires. Les microplastiques primaires sont fabriqués pour être de taille microscopique (microbilles), avec un usage direct (cosmétiques) ou indirect (pré-production de granulés). Les microplastiques secondaires résultent de la fragmentation de gros déchets plastiques (par dégradation physique/chimique) en particules de moins de 5 mm [61].

L'Homme peut ingérer ces microplastiques via la consommation de produits de la pêche. De plus, les plastiques sont considérés comme des « cocktails » de produits chimiques. Certaines molécules, telles que les additifs, sont ajoutées aux polymères lors de la fabrication de ceux-ci et peuvent être nocifs pour l'Homme [60]. Les microplastiques, lors de leur séjour dans l'environnement marin, sont capables de sorber d'autres contaminants incluant des HAP, des PCB et des ETM [59]. Cette capacité d'adsorption rend les microplastiques encore plus dangereux, car en plus de leur propre toxicité, s'ajoute potentiellement celle des microcontaminants sorbés.

III. 3. Réglementation sur le dragage portuaire et les sédiments de dragage

Une fois dragués et quel que soit leur degré de contamination, les sédiments sont considérés comme des déchets selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets. Les règles mises en place visent en général la prévention et la protection de l'environnement marin lors des opérations de dragage et d'immersion.

Sur le plan mondial, les dispositions qui régissent le dragage et l'immersion de matériaux sont en grande partie issues des travaux menés par la convention de Londres du 29 décembre 1972 sur la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion des déchets.

En France, un régime d'autorisation/déclaration doit être appliqué lors des opérations de dragage et d'immersion (articles L.214-1 repris en juillet 2005). L'arrêté interministériel du 09/08/2009 complété par les arrêtés du 23 décembre 2009, du 8 février 2013 et du 17 juillet 2014, définit un référentiel de qualité pour la caractérisation physico-chimique des sédiments marins ou estuariens présents en

milieu naturel ou portuaire. Le GEODE a proposé des valeurs guides pour les niveaux de contamination des sédiments (N1 et N2), pour les métaux et métalloïdes, les Polychlorobiphényles (PBC) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sédiments destinés à l'immersion, qui sont répertoriés dans le Tableau 1-4. Ces seuils de classification N1 et N2 permettent de mieux apprécier l'incidence que peut avoir la mobilisation des matériaux dragués :

- Au-dessous du niveau N1 : l'impact potentiel est, en principe, jugé d'emblée neutre ou négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental,
- Entre le niveau N1 et le niveau N2 : une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau N1,
- Au-delà du niveau N2 : une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices notables laissent présager un impact potentiel négatif de l'opération.

Ces niveaux ne sont pas des seuils visant à autoriser ou à interdire l'immersion des sédiments, ni des seuils d'évaluation d'une qualité environnementale du milieu. Ils constituent des points de repère permettant : de statuer sur le régime administratif de l'opération (déclaration ou autorisation), d'apprécier l'ampleur des incidences de l'opération projetée sur l'environnement, et donc d'orienter la destination des sédiments soit vers l'immersion, soit vers une gestion à terre [62] .

Tableau 1-4 : Valeurs des niveaux N1 et N2 relatifs aux concentrations en métaux/métalloïdes, polychlorobiphényles (PCB), tributylétains (TBT) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le sédiment sec sur la fraction inférieure à 2 mm [63]

	Type de polluant	Unité	Element traces	Niveau N1	Niveau N2
Arreté du 06 Août 2006	Métaux	mg/kg	Arsenic	25	50
			Cadnium	1,2	2,4
			Chrome	90	180
			Cuivre	45	90
			Mercure	0,4	0,8
			Nickel	37	74
			Plomb	100	200
			Zinc	276	552
Arreté du 17 Juillet 2014	Polychlorobi- phényles (PCB)	µg/kg	PCB congénère 28	5	10
			PCB congénère 52	5	10
			PCB congénère 101	10	20
			PCB congénère 118	10	20
			PCB congénère 138	20	40
			PCB congénère 153	20	40
			PCB congénère 180	10	20
	Tributylétain (TBT)	µg/kg	Tributylétain (TBT)	100	400
Arreté du 08 février 2013	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	µg/kg	Naphtalène	160	1 130
			Acénaphthène	15	260
			Acénaphthylène	40	340
			Fluorène	20	280
			Anthracène	85	590
			Phénanthrène	240	870
			Fluoranthène	600	2 850
			Pyrène	500	1 500
			Benzo(a) anthracène	260	930
			Chrysène	380	1 590
			Benzo(b) fluoranthène	400	900
			Benzo(k) fluoranthène	200	400
			Benzo(a) pyrène	430	1 015
			Dibenz(ah) anthracène	60	160
			Benzo(ghi) perylène	1 700	5 650
indéno(1,2,3cd) pyrène	1 700	5 650			

III. 4. Réglementation sur la qualité de l'eau

La réglementation sur le dragage et les sédiments de dragage discutés ci-dessus n'aborde pas les seuils de contamination pour l'eau de mer. Cependant, il existe déjà un cadre réglementaire pour la qualité des eaux par le biais d'une directive du Parlement européen, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, nommée directive cadre sur l'eau ou DCE [64]. Les points essentiels de cette directive concernent la protection des ressources en eaux douces, saumâtres, côtières, superficielles et souterraines ainsi que la protection et l'amélioration des écosystèmes associés.

Afin de prévenir et de réduire la pollution des eaux, les concentrations de ces composés sont comparées à un seuil admissible dans les eaux appelé Norme de Qualité Environnementale (NQE). Cette norme définit la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Les NQE des substances prioritaires ont été établies pour la colonne d'eau par la Directive n° 2013/39/UE [65]. La liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau comprend un total de 41 substances de différents groupes chimiques à prendre en compte dont les HAP. Dans le Tableau 1-5 sont détaillées les valeurs NQE pour les 8 HAP concernés, pour les eaux côtières. Il faut noter que les valeurs des NQE correspondent aux concentrations totales dans l'eau (phase dissoute et particulaire).

Tableau 1-5 : Valeur seuils en HAP autorisés dans les eaux côtières, selon la Directive n° 2013/39/UE de l'Union Européenne (UE) (2013).

(**) La NQE-MA dans l'eau correspondante se rapporte à la concentration du Benzo(a)pyrène.

Composés	Substance dangereuse et prioritaire selon l'UE	NQE-MA	NQE-CMA
		(µg/L)	(µg/L)
Naphtalène	Oui	2	130
Anthracène	Non	0,1	0,1
Fluoranthène	Non	0,0063	0,12
Benzo(b)fluoranthène	Oui	**	0,017
Benzo(k)fluoranthène	Oui	**	0,017
Benzo(a) pyrène	Oui	0,00017	0,017
Indéno(1,2,3cd) pyrène	Oui	**	NA
Benzo(ghi)pérylène	Oui	**	0,00082

IV. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont des polluants environnementaux d'importance majeure car ils sont cancérogènes et mutagènes [66], [67]. En raison de leurs propriétés, les HAP sont des composés ubiquistes, c'est-à-dire qu'ils sont retrouvés dans tous les milieux de l'environnement. Leur présence a été rapportée dans les milieux aquatiques, l'air, les sols et sédiments[6], [15], [68] la végétation et les organismes vivants [69]. La connaissance des propriétés physico-chimiques des HAP est très importante pour prédire leur transport, leur répartition et leur évolution dans l'environnement.

IV. 1. Définition et propriétés physico-chimiques

Les HAP sont une grande famille de composés chimiques constitués d'atomes d'hydrogène et de carbone. Ils présentent au minimum 2 cycles benzéniques pouvant être substitués. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste de 16 composés est généralement considérée pour les études environnementales. Ce sont les polluants qui ont été retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) dès 1976 et qui sont détaillés Figure 1-5.

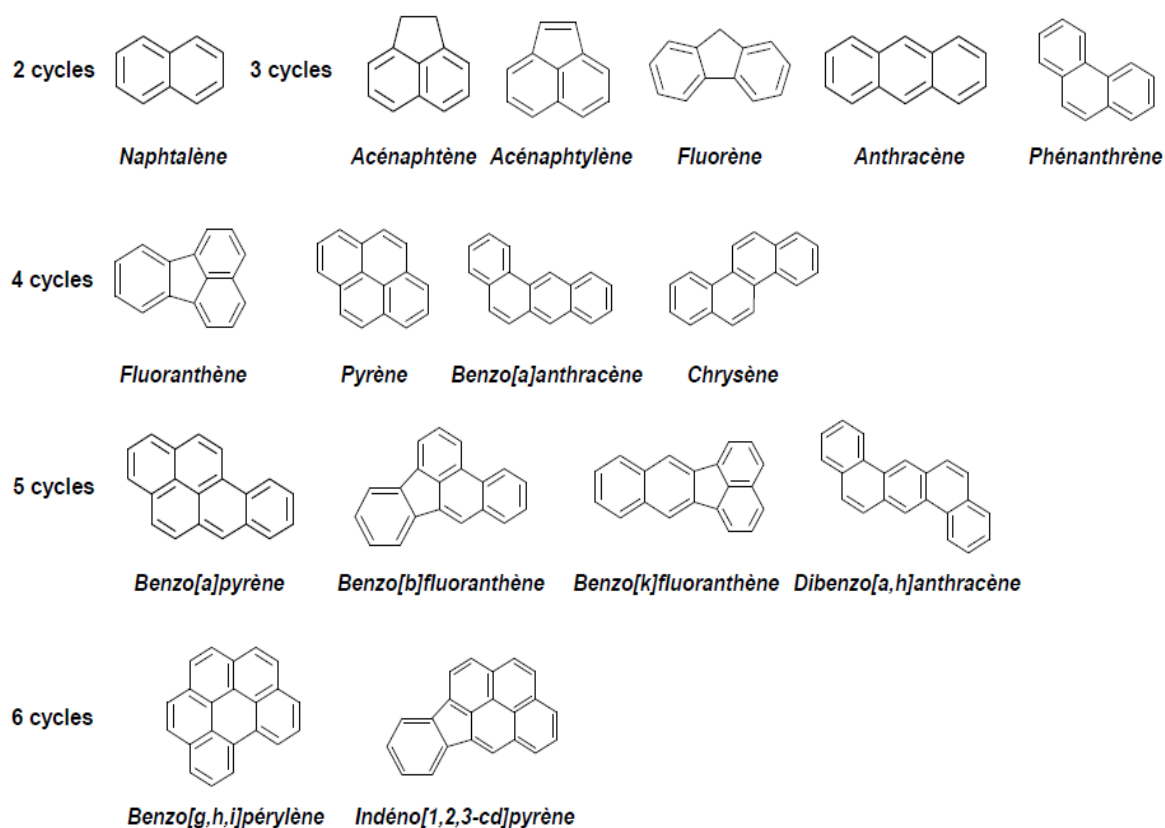


Figure 1-5 : Représentation des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA.[70]

La dispersion dans l'environnement, la biodisponibilité et donc la bioaccumulation des HAP, ainsi que leurs effets chez les organismes vivants sont fortement conditionnés par leur structure chimique et leur masse moléculaire. Les HAP peuvent être classés selon leur nombre de cycles aromatiques : les HAP légers (jusqu'à 3 cycles), et les HAP lourds (plus de 3 cycles) [71]. Leur diversité structurale leur confère des propriétés physico-chimiques et toxicologiques très différentes.

Le Tableau 1-7 résume leurs propriétés générales :

- Masse moléculaire (M) ;
- Constante d'Henry (H) : caractérise la capacité d'un composé à se partager entre les phases aqueuse et gazeuse ;
- Pression de vapeur saturante (P_{vap}) : définit le caractère volatil d'un composé, plus elle est élevée plus le composé est volatil ;
- Solubilité dans l'eau (S_{eau}) : capacité des HAP à se solubiliser dans l'eau ;
- Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) : traduit l'hydrophobicité des HAP, plus K_{ow} est élevé, plus le composé est hydrophobe et inversement. De manière générale, ce coefficient est positivement corrélé à la masse moléculaire du HAP considéré ;
- Toxicité (classement IARC) : capacité des HAP à provoquer des effets néfastes chez les êtres vivants [55] ;
- Le temps de demi-vie ($T_{1/2}$) : Il désigne le temps nécessaire pour que la moitié de la concentration initiale d'une substance organique soit dégradée tout en dépendant du milieu considéré [70].

IV. 2. Origine des HAP

IV. 2. 1. Différentes sources des HAP

Il existe trois origines distinctes de HAP dans l'environnement : diagenétique, pétrogénique et pyrolytique.

Les HAP diagenétiques sont issues du processus qui transforme la matière organique présente dans les dépôts sédimentaires et les roches en kérogène. Ce processus est tout à fait naturel et ne représente qu'un faible apport en HAP dans l'environnement comparé aux deux autres origines [72]. Les HAP pétrogéniques peuvent survenir naturellement lors de fuites de réserves naturelles de pétrole. Mais ils peuvent aussi être anthropiques en provenant des opérations de dégazage des bateaux ainsi que de déversements accidentels de pétrole lors de son exploitation ou de son transport [7]. D'une manière générale, les mélanges de HAP pétrogéniques sont marqués par une prédominance en HAP de faible poids moléculaire (≤ 3 cycles). Enfin, la dernière source, la plus

importante actuellement, concerne les HAP pyrolytiques. La source pyrolytique correspond à la combustion incomplète de la matière organique à haute température. Les sources naturelles sont les feux de forêts ou l'activité volcanique. Cependant, de nos jours, ces apports en HAP sont principalement anthropiques par l'intermédiaire de l'utilisation du charbon, du bois de chauffe, de l'essence ou du gaz comme source d'énergie, mais aussi des incinérateurs, des carburants utilisés dans les moyens de transports, de la production industrielle [19].

IV. 2. 2. Identification de l'origine des HAP

Chacune des trois sources de HAP génère une empreinte moléculaire caractéristique puisque les températures et les temps de formation sont spécifiques. Ainsi, l'étude de la distribution de l'ensemble des HAP ou « profil moléculaire » dans une matrice environnementale peut renseigner quant à la contribution des différentes sources de pollution [7], [73].

Par exemple, les HAP pyrolytiques, sont essentiellement de masse molaire élevée. Ainsi, plusieurs indices ont été développés afin de caractériser l'origine des HAP d'un site donné. Un premier indice, basé sur la classification de HAP selon leur masse molaire, est le rapport entre la somme des concentrations de HAP légers (≤ 3 cycles) et la somme des concentrations de HAP lourds (≥ 4 cycles). Cet indice permet de discriminer les sources de contamination d'origine pyrolytique (rapport < 1), et pétrogénique (rapport > 1) dans une matrice environnementale [71]. De nombreux autres indices ont été décrits dans la littérature [7], [73], quelques-uns sont répertoriés dans le

. La fiabilité de ces indices repose sur l'utilisation de couples d'isomères, donc de composés de même poids moléculaire et présentant le minimum de différences quant à leurs caractéristiques physico-chimiques et devenir dans l'environnement [73].

L'utilisation de ces indices a été critiquée car les HAP utilisés ne sont pas tous stables dans l'environnement. Effectivement, certains indices comme $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ et $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ prennent en compte des HAP photosensibles. Les indices tels que $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Py})$ et $\text{IP}/(\text{IP} + \text{BghiP})$ présentent la plus grande plage de stabilité et sont par conséquent, de bons indicateurs [73].

Tableau 1-6 : Valeurs de quelques indices/ratios moléculaires caractérisant l'origine des HAP [73] : Anthracène (Ant), Phénanthrène (Phe), Fluorène (Flu), Benzo(a)pyrène, Chrysène (Chr), Indeno(123,cd)pyrène (IP), Benzo(ghi)pyrène (BghiP).

Ratios/Indices moléculaire	$\frac{\Sigma\text{HAP légers}}{\Sigma\text{HAP lourds}}$	$\frac{\text{Ant}}{\text{Ant+Phe}}$	$\frac{\text{Flu}}{\text{Flu+Py}}$	$\frac{\text{BaA}}{\text{BaA+Chr}}$	$\frac{\text{IP}}{\text{IP+BghiP}}$
Origine pétrogénique	> 1	< 0,1	< 0,4	< 0,2	< 0,2
Origine pyrolytique (combustion bois/plantes/charbon)	< 1	> 0,1	> 0,5	> 0,35	> 0,5
Autre origines			0,4 < combustion du pétrole < 0,5	0,2 < Mixte < 0,35	0,2 < combustion du pétrole < 0,5

IV. 3. Toxicité des HAP

Des études menées sur différents organismes et microorganismes terrestres ou aquatiques ont permis de mettre en évidence le caractère toxique des HAP [74] [55] [66], [67]. Après une activation métabolique, certains HAP sont capables de se lier à l'ADN et provoquer des dommages conduisant à des mutations cancérigènes. D'autres HAP peuvent induire une prolifération de cellules des tissus, favorisant la propagation du cancer. Enfin, certains HAP présentent des effets immunosuppresseurs, c'est-à-dire qu'ils nuisent à la capacité de l'organisme à détecter la croissance de cellules cancéreuses. Les HAP peuvent donc intervenir dans différentes étapes du processus d'apparition d'un cancer [74]. Le Centre international de Recherche sur le cancer (CIRC en anglais IARC) [55], établit un classement des HAP selon leur cancérogénicité tel que rapporté dans le Tableau 1-7.

Le benzo(a)pyrène (B[a]P) est considéré comme le HAP le plus toxique [67]. Sa toxicité est liée en partie au fort pouvoir cancérigène d'un de ses métabolites, le benzo(a)pyrène-7,8-dihydrodiol-9,10-époxyde (BPDE), qui se fixe au niveau de l'ADN des cellules et entraîne des mutations pouvant, à terme, aboutir au développement d'un cancer [66], [67]. Ainsi, la toxicité des autres HAP prioritaires est calculée par rapport à celle du benzo(a)pyrène.

IV. 4. Dégradation des HAP

La biodégradabilité est évaluée selon le temps de demi-vie ($T_{1/2}$) qui exprime la persistance ou résistance d'une molécule à la dégradation biologique. Généralement, ce paramètre s'exprime selon l'Equation 1-1 [70]. Des valeurs de temps de demi-vie des 16 HAP dans les sols sont présentées Tableau 1-7. Les HAP peuvent être ingérés puis transformés par les organismes vivants. Certains microorganismes présents dans la colonne d'eau ainsi que dans les sédiments sont capables de biodégrader les HAP [75]. Des phénomènes de biodégradation en milieu aérobie ou anaérobie

affectent la stabilité des HAP. De plus, à cause de leur aromaticité et leurs liaisons chimiques conjuguées, les HAP sont photosensibles et peuvent se dégrader sous l'action de la lumière solaire [76]. La température, la salinité, la pression, la concentration en oxygène sont des facteurs qui peuvent influencer les mécanismes de biodégradation des HAP dans les milieux aquatiques [77]. Cependant, la dégradation bactérienne reste le processus dominant pour éliminer les HAP des environnements contaminés [78]. La Figure 1-6 illustre quelques-uns des métabolites identifiés par Heitkamp et al. [75] produits lors de l'oxydation et de la rupture du cycle du pyrène par la bactérie *Mycobacterium sp.* en milieu aérobie et en présence de nutriments organiques additionnels. Les processus de dégradation conduisent à la formation de composés ayant des fonctions acides, alcools, cétones et autres composés qui peuvent être plus solubles dans l'eau et plus biodégradables.

Même si les HAP sont dégradables, il faut noter que cette biodégradabilité est assez lente, comme en attestent leurs temps de demi-vie pouvant aller jusqu'à 6 ans, répertoriés dans le Tableau 1-7.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Equation 1-1

Avec : λ est la constante de désintégration (j^{-1} ou an^{-1}).

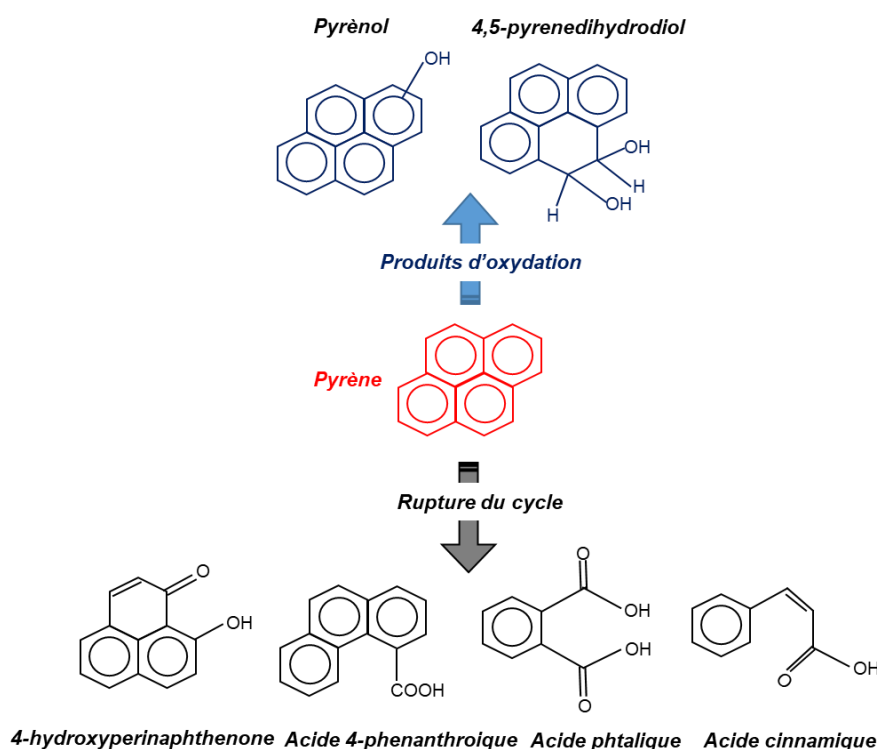


Figure 1-6 : Métabolites identifiés lors de la dégradation du pyrène par *Mycobacterium sp.* [75].

Tableau 1-7 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires. (a) [79], (b) [80], (c) [55] : 1 Cancérogène, 2A probablement cancérogène, 2B possiblement cancérogène, 3 Inclassable, n.e: non évalué et (d) [70].

Nom	Abréviation	N°CAS	Formule	Nombre de cycle	M (g/mol)	S _{eau} (mg/L) ^a à 20°C	log K _{ow} ^a	P _{vap} (Pa) ^b à 25°C	Toxicité ^c	Demi-vie dans les sols (j : jours a : ans) ^d
Naphtalène	Na	91-20-3	C ₁₀ H ₈	2	128,2	31	3,4	40	2B	16j - 48j
Acénaphthylène	Acy	208-96-8	C ₁₂ H ₈	3	152,2	3,93	4,07	1,97	ne	ne
Acénaphthène	Ace	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	3	154,2	1,93	3,98	1,52	3	ne
Fluorène	Flu	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	3	166,2	1,85	4,18	7,20E-01	3	32j - 60j
Anthracène	An	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	3	178,2	0,076	4,45	9,01E-02	3	50j - 1,3a
Phénanthrène	Phe	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	3	178,2	1,2	4,45	1,15E-01	3	16j - 200j
Fluoranthène	Fla	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	4	202,3	0,23	4,9	7,48E-03	3	140j - 1,2a
Pyrène	Pyr	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	4	202,3	0,077	4,88	1,51E-02	3	210j - 5,2a
Benzo(a) anthracène	BaA	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	4	228,3	0,01	5,61	5,43E-03	2B	102j - 1,9a
Chrysène	Chr	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	4	228,3	0,0028	5,16	5,85E-05	2B	1a - 2,7a
Benzo(a) pyrène	BaP	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	0,0023	6,04	1,54E-05	1	57j - 1,5a
Benzo(b) fluoranthène	BbF	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	0,0012	6,06	1,30E-06	2B	360j - 1,7a
Benzo(k) fluoranthène	BkF	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	0,00076	6,06	4,14E-06	2B	2,5a - 5,9a
Benzo(ghi) perylène	BghiP	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	6	276,3	0,00026	6,5	1,84E-05	3	91j - 1,8a
indéno(1,2,3cd) pyrène	IP	53-70-3	C ₂₂ H ₁₂	6	276,3	0,062	6,58	2,32E-07	2B	1,6a - 2a
Dibenzo(ah) anthracène	DBaA	193-39-5	C ₂₂ H ₁₄	5	278,4	0,0005	6,84	9,51E-08	2A	361j - 2,6a

V. Partition des HAP dans le milieu marin

Lors d'opération de dragage et dans des conditions favorables, les HAP adsorbés sur les sédiments peuvent être remis dans la colonne d'eau, et transportés vers d'autres zones [21], [81]. Il est donc important de connaître les phénomènes qui régissent la présence des HAP dans le milieu marin, dans l'optique de comprendre par quels mécanismes les HAP peuvent être mobilisés. La partition des HAP entre les phases liquide et solide du milieu marin a été étudiée et différents mécanismes d'interactions ont été mis en évidence. Effectivement, selon différentes études [82]–[84], dans le milieu marin, la partition des HAP entre ces deux phases s'effectue par des phénomènes de sorption/désorption.

V. 1. Mécanismes de sorption/désorption

Les phénomènes de sorption et désorption ont une influence prépondérante sur le devenir des polluants organiques tels que les HAP et, en particulier, sur leur mobilité. Ils déterminent, en effet, la répartition des HAP dans les différentes phases du milieu marin (solide et liquide). Ces phénomènes dépendent de la composition des sédiments, des propriétés physico-chimiques des HAP (K_{ow}), et des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH...).

V. 1. 1. La sorption

La sorption se présente sous deux mécanismes distincts :

L'adsorption qui est un processus physico-chimique plus ou moins rapide correspondant à l'accumulation de molécules sur des surfaces ou des interfaces entre la solution et l'adsorbant [85]. Les interactions qui ont lieu lors du phénomène d'adsorption, peuvent être de nature chimique (chimisorption et non réversible), ou de nature physique (physisorption et réversible) [38], [39], [86], [87] :

- La chimisorption fait intervenir les liaisons chimiques (iono-covalentes, ioniques, de coordination) entre le polluant et les constituants du sédiment ;
- La physisorption, fait intervenir des liaisons physiques, forces électrostatiques dipôles-dipôles, dites forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes.

L'absorption, correspond à la pénétration de la molécule au sein de la matrice de l'absorbant, impliquant la formation de liaisons fortes.

La sorption des HAP par le sédiment se fait par un mécanisme de physisorption, du fait de leur faible réactivité chimique et de la présence de cycles aromatiques se comportant comme des dipôles induits ou instantanés [86]. L'interaction hydrophobe intervient également dans la sorption des HAP par les sédiments. Elle correspond au regroupement de molécules qui, n'ayant pas d'affinité avec l'eau, s'associent afin de présenter la plus faible surface de contact. Les interactions relativement faibles associées à la physisorption sont amplifiées dans le cas de molécules hydrophobes comme les HAP [25]. L'adsorption des HAP est ainsi le résultat de la combinaison des interactions entre dipôles et les forces de répulsion [86]. Les molécules d'eau n'étant pas capables de « solvater » les HAP, elles sont repoussées et forment ainsi « une cage de solvatation ». Ainsi, la situation la plus favorable pour les HAP correspond au regroupement spatial avec d'autres molécules hydrophobes (comme les cycles aromatiques de la MO des sédiments). Les composés hydrophobes auront tendance à se regrouper ou à s'adsorber sur des surfaces de nature hydrophobe.

V. 1. 2. La désorption

Les HAP étant fixés au sédiment par un processus d'adsorption à la surface des particules ou bien à l'intérieur des pores intra-particulaires, le relargage vers la colonne d'eau est contrôlé par le mécanisme de désorption [88]. La désorption est l'inverse de l'adsorption, elle consiste donc en la rupture des liaisons liant le sorbant (ici le sédiment) et les molécules sorbées (ici les HAP).

Pour étudier les phénomènes d'adsorption et désorption des HAP par les sols ou les sédiments, divers essais expérimentaux sont réalisés. En pratique, les essais d'adsorption/désorption sont pour la plupart réalisés en mode « batch réacteur » [17], [38], [39], [87], [89]. Une quantité d'adsorbat (HAP) est mise en contact avec l'adsorbant (qui peut être la phase organique ou la phase minérale ou le sédiment dans sa totalité) dans un réacteur puis mis sous agitation en faisant varier les conditions opératoires. Enfin, la quantité d'HAP adsorbée ou désorbée est analysée avec des méthodes analytiques adaptées. Le partage des HAP entre les phases liquide et solide est étudié à partir de :

- La cinétique de sorption/désorption lorsque l'équilibre de partage n'est pas atteint,
- L'isotherme de sorption/désorption si l'équilibre est atteint.

L'équilibre de sorption/désorption désignant ici le temps nécessaire pour atteindre la capacité maximum de sorption ou de désorption.

V. 1. 3. La cinétique de sorption/désorption

L'étude de la cinétique de sorption ou désorption consiste à suivre la sorption ou désorption d'un composé jusqu'à l'équilibre de sorption/désorption si possible. A partir du modèle cinétique, la vitesse, à laquelle le contaminant est sorbé ou désorbé, ainsi que son affinité pour le sorbant sont déterminées [11], [15], [90].

Selon Pignatello & Xing [91], la cinétique d'adsorption des HAP par le sédiment est un processus en deux étapes, une étape rapide de quelques heures à quelques jours et une étape lente pouvant atteindre plusieurs mois. Cela est dû à l'hétérogénéité et la complexité de la composition des sédiments (les interactions entre sédiment et HAP sont plus détaillées section V. 3). Les études sur la désorption des HAP des sédiments, décrivent celle-ci en deux ou trois phases [11], [17], [90], [92]. Les modèles biphasiques considèrent une fraction rapidement désorbable avec une constante de désorption rapide (K_{rapide}) et une fraction lentement désorbable (K_{lent}). Tandis que les modèles triphasiques intègrent une fraction très lentement désorbable ($K_{\text{très lent}}$) en plus des deux citées précédemment. Selon Umeh et al. [92], ces modèles sont en réalité une simplification de la désorption

multiphasique expliquant, comme pour la sorption, les interactions hétérogènes et très complexes entre le sédiment et les HAP.

V. 1. 4. Isotherme de sorption/désorption

La teneur en polluant dans la phase solide (Q_e) est généralement calculée à partir de la différence entre la concentration initiale (C_0) du polluant dans la solution et la concentration finale à l'équilibre (C_e). La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature du polluant, du solvant et du solide. Elle peut renseigner sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides [93].

Les isothermes d'adsorption peuvent être décrites par des modèles mathématiques plus ou moins complexes qui permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés physico-chimique et de la composition du sédiment. Ces modèles s'appuient sur l'étude des corrélations entre l'adsorption de la molécule et les propriétés physico-chimique et la composition des sédiments ou bien les propriétés du polluant. Les modèles les plus couramment utilisés pour la caractérisation de l'adsorption des HAP dans les sols et sédiments sont ceux de Langmuir, Freundlich, ou encore Brunauer Emmett et Teller (BET). Ces différentes isothermes sont détaillées ci-dessous et les courbes les représentant sont illustrées Figure 1-7.

- Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur 3 hypothèses : l'énergie d'adsorption est constante et indépendante de la surface couverte, l'adsorption se fait sur des sites localisés et se limite à une monocouche.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equation 1-2}$$

Q_{\max} = Teneur maximale dans l'adsorbant ($M \cdot M^{-1}$ de sol),

C_e = Concentration en solution à l'équilibre ($M \cdot L^{-3}$),

K_L = Constante de Langmuir ($L^3 \cdot M^{-1}$ de polluant).

- Modèle BET développé par Brunauer, Emmett et Teller

Le modèle BET est basé sur l'hypothèse que les molécules peuvent s'adsorber à la surface de l'adsorbant en plusieurs couches. Ce modèle est utilisé par de nombreux auteurs pour décrire l'adsorption à l'équilibre de composés organiques volatils dans les sols/sédiments et leurs constituants. L'allure de l'isotherme est très différente de celle des isothermes de Langmuir ou de Freundlich (figure 1-7). Le premier palier correspond à la saturation de la première couche, puis une

reprise de l'adsorption correspond à la formation de multicouches moléculaires (phénomène non traduit par les modèles de Langmuir et Freundlich).

$$\frac{C_e}{C_{\text{sat}} - C_e} = \frac{1}{A \cdot Q_e + \frac{A - 1}{A \cdot Q_m} \cdot \frac{C_e}{C_{\text{sat}}}} \quad \text{Equation 1-3}$$

Q_e = Teneur dans l'adsorbant à l'équilibre (M de polluant.M⁻¹ de sol),

Q_m = Valeur de Q_e correspondant à une couche complète adsorbée,

C_e = Concentration en solution à l'équilibre (M.L⁻³),

C_{sat} = Concentration en solution à saturation de l'adsorbant,

A= Constante.

- **Modèle de Freundlich**

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \quad \text{Equation 1-4}$$

K_F (L³.M⁻¹ sol) et n : constantes empiriques (avec $n < 1$)

C_e = Concentration en solution à l'équilibre (M.L⁻³)

Q_e = Teneur dans l'adsorbant à l'équilibre (M de polluant.M⁻¹ de sol)

Les paramètres du modèle de Freundlich, dépendent du système adsorbant/molécule étudié ainsi que des conditions physico-chimiques du milieu (T, pH...). La constante de Freundlich K_F est un indicateur de la capacité d'adsorption d'un solide. Elle représente la teneur en polluant dans l'adsorbant à l'équilibre pour une concentration unitaire en solution. Plus K_F est élevé, plus la capacité d'adsorption est importante. La constante n est un indice d'affinité de la molécule pour l'adsorbant. Dans la littérature, cette constante est très souvent située entre 0,75 et 0,95 [93].

Les modèles descriptifs des isothermes d'adsorption (Langmuir, BET, Freundlich) ont été, pour la plupart, initialement élaborés et justifiés théoriquement pour l'adsorption des gaz à la surface des solides et/ou l'adsorption de molécules sur des surfaces solides énergétiquement homogènes. Dans le cas de la pollution des sols et des sédiments, le modèle retenu est celui permettant de reproduire au mieux les résultats expérimentaux de l'équilibre d'adsorption. Il s'agit donc plutôt de traduire mathématiquement les résultats expérimentaux que de développer des modèles fidèles aux mécanismes de l'adsorption [93]. Il faut noter que ces modèles peuvent être aussi utilisés pour décrire la désorption, car celle-ci est l'inverse de l'adsorption. Sur la Figure 1-7, sont représentés les différents modèles descriptifs des isothermes d'adsorptions, avec en abscisse la concentration à l'instant t (C^*) et en ordonnées la concentration à l'équilibre (C_{eq}).

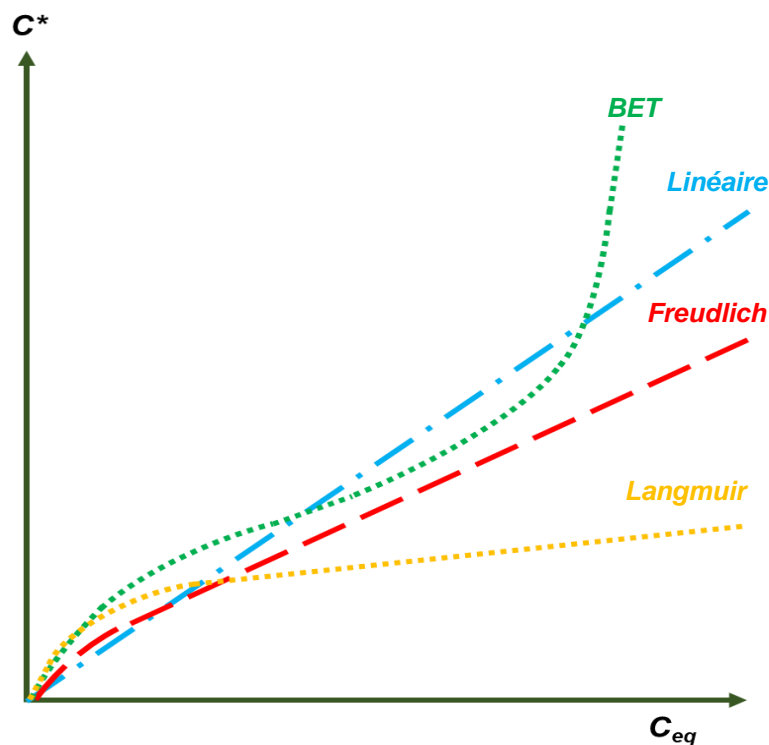


Figure 1-7 : Différentes formes d'isothermes d'adsorption [93].

V. 2. HAP dans l'eau de mer

Dans l'eau, les HAP sont présents sous forme dissoute, adsorbés à la matière organique dissoute (MOD) ou sur les matières en suspension (MES). La majorité des HAP présents dans la colonne d'eau est adsorbée sur les MES. Selon Cailleaud [68], 81 à 99 % des HAP présents dans la colonne d'eau sont liés aux MES. L'affinité des HAP pour l'eau est caractérisée par le coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}) (Tableau 1-8) qui est compris entre 4 et 7 pour les 16 HAP priorités par l'USEPA ; ce coefficient rend compte notamment de leur hydrophobicité. Les HAP de hauts poids moléculaires vont préférentiellement être adsorbés sur les particules contrairement aux HAP légers, comme le naphthalène, présents en majorité dans la colonne d'eau sous forme dissoute ou adsorbés à la MOD [68]. Cependant, il faut noter que les HAP sont présent dans l'eau à de faibles concentrations. Dans l'ensemble, les niveaux de pollution en HAP dans le milieu aquatique sont assez faibles, les concentrations varient de 0 ng/L à une centaine de ng/L en mer méditerranéenne [94].

La répartition des HAP entre la phase liquide (HAP dissout) et solide (HAP sur les MES) est définie par le coefficient de partage entre le sédiment et l'eau (K_d), mais aussi par le coefficient de partage K_{COD} entre l'eau et la matière organique dissoute (MOD) ou encore le carbone organique dissout (COD). Les détails du calcul de ces différents coefficients de partage sont présentés dans le Tableau 1-8. Gaffney et al. [34] indiquent que la MOD retrouvée en suspension dans les océans est soit sous

forme libre ou enrobée à des particules inorganiques. La présence de MES dans l'eau de mer est due à leur granulométrie fines, à leur densité et à leur nature chimique. Elles peuvent donc être sous forme de matière organique particulaire (MOP) ou de fines particules sédimentaires [41], [68], [95]. Gustafsson et al. [8], ont notamment démontré que la majorité du pyrène présent dans l'eau de mer était lié à la MOD colloïdale ($< 0,7\mu\text{m}$).

Tableau 1-8 : Principales constantes d'équilibre permettant de définir le comportement des HAP dans le milieu marin.

K_{OW}	Coefficient de partage octanol - eau	$K_{OW} = \frac{\text{Concentration du composé dans l'octanol}}{\text{Concentration du composé dans l'eau}}$
K_D	Coefficient de partage entre phase solide et phase liquide	$K_D = \frac{\text{Concentration du composé dans la phase solide}}{\text{Concentration du composé dans l'eau}}$
K_{OC}	Coefficient de partition eau – carbone organique dans les sédiments	$K_{OC} = K_D / f_{OC}$ où f_{OC} est la fraction de carbone organique contenue dans la phase solide.
K_{DOC}	Coefficient de partition eau – matière organique dissoute dans l'eau	$K_{DOC} = \frac{C_{MOD}}{C_{libre} \cdot [COD]}$ avec C_{MOD} , la concentration dans l'eau des composés fixés sur la MOD, C_{libre} la concentration dans l'eau des composés véritablement dissous (« libres ») et $[COD]$ la concentration en Carbone Organique Dissous (COD).

V. 3. HAP dans les sédiments

V. 3. 1. Interaction HAP / MO sédimentaire

La MO est très largement considérée comme étant le principal sorbant des HAP dans les sédiments. Pour les composés hydrophobes tels que les HAP, la MO constitue un milieu hydrophobe permettant de diminuer leur contact avec les molécules d'eau. L'association entre les HAP et la MO dépend fortement de l'origine et de la composition de la MO, notamment [86] :

- de son hydrophobicité,
- de son contenu en carbone organique,
- de sa structure contrôlant l'accès aux sites d'adsorption hydrophobes.

Dans le cas de la sorption des composés tels que les HAP sur des matrices présentant également des cycles aromatiques (MO), en plus des interactions hydrophobes due au milieu (l'eau), des

interactions de types Van der Waals entre électrons π des cycles s'établissent et plus particulièrement des forces de dispersion de London [39].

Les études de ces interactions par le biais des essais batch, montrent généralement qu'il y a deux composantes cinétiques qui entrent en jeu lors de la sorption : une première, rapide et une deuxième plus lente, et pour la désorption une troisième cinétique dite très lente. Ces cinétiques de sorption/désorption multiphasiques sont attribuées à la structure hétérogène de la MO [92]. Effectivement, selon le type de MO, la sorption est plus ou moins forte, la MO amorphe (substances humiques ; SH) adsorbe moins fortement que la MO carbonée (MOC). Pour les sédiments de surface en milieu marin, plusieurs études ont montré que la distribution environnementale des HAP est mieux corrélée aux teneurs en MOC que en COT [15], [17], [84]. De plus, les HAP peuvent être diffusés vers des sites de sorption moins accessibles à l'intérieur de la MO. Les MOC ont une plus grande capacité d'adsorption que les SH, en raison de leur plus grande surface spécifique, de leur grande porosité et de leur nature hautement hydrophobe [37], [84]. L'adsorption sur la MOC a été estimée à un facteur 10 à 100 fois supérieur à celle de l'adsorption sur les SH. Selon Semple et al., [96], la sorption des HAP par les substances humiques se fait sur la surface externe ou par séquestration à l'intérieur des SH. Selon Cornelissen et al. [37] deux types de sorption des MOC interviennent : la sorption sur la surface, mais aussi dans des nanopores étroits à l'intérieur des MOC.

L'augmentation de la sorption due à la MOC a d'importantes conséquences sur la cinétique de désorption. Des études ont démontré qu'en présence de MOC, la désorption des HAP se fait plus lentement [87], [91], [97]. La présence des HAP dans les pores des MOC et à l'intérieur de la structure des SH, réduit aussi leur capacité à se désorber [96].

V. 3. 2. Interaction HAP/phase minérale sédimentaire

Même si la sorption des HAP sur la matrice sédiment est essentiellement corrélée à la MO, les HAP peuvent aussi interagir avec les phases minérales. La sorption des HAP sur les surfaces minérales devient non négligeable lorsque la teneur en carbone organique du sédiment est inférieure à 0,1 g/kg selon Mader et al. [98]. Dans des environnements où sont retrouvées de faibles quantités de MO, les interactions de type dipôle-dipôle induites entre le domaine de sorption chargé positivement et la liaison π du noyau aromatique, ainsi que les liaisons hydrogènes apparaissent comme un mécanisme important dans la sorption et la rétention des HAP [89], [99].

L'attraction des contaminants organiques hydrophobes sur les surfaces polaires des minéraux est associée à leur surface spécifique [89]. Généralement, ce sont les minéraux argileux qui ont la capacité de sorption la plus élevée du fait de leur grande surface spécifique. Par une étude de la

désorption thermique, Biache et al. [100] ont montré que la bentonite (une argile) permet une plus forte adsorption des HAP que le quartz. Cependant, Huang *et al.*[101] ont réalisé une étude portant sur l'adsorption du phénanthrène sur huit types de minéraux possédant trois types de surfaces différentes : une surface externe (quartz, kaolinite, SiO_2 et Al_2O_3), une surface interne constituée de mésopores pour trois types de gel de silice et une surface inter-couche avec de la bentonite. Le quartz adsorbe plus le phénanthrène que la kaolinite, alors que sa surface spécifique est égale à la moitié de celle de la kaolinite. Pour les minéraux possédant une surface interne, aucune différence notable n'a été observée. Les auteurs indiquent que les différences de sorption observées résultent d'une différence d'accessibilité du HAP, celle-ci étant affectée par la géométrie des pores et l'adsorption préférentielle de l'eau. L'eau joue un rôle important dans les interactions HAP et minéraux, car les molécules d'eau ont une grande affinité avec les minéraux, surtout les argiles. Il y a ainsi une compétition entre l'adsorption des HAP et des molécules d'eau [99]. Idéalement, il faut que la teneur en eau présente dans les pores, soit suffisamment faible pour que les molécules d'eau ne gênent pas l'interaction des HAP avec ces surfaces.

Les caractéristiques granulaires de la phase minérale peuvent avoir un impact sur la sorption des polluants organiques. La diminution de la surface spécifique de la fraction minérale limite le phénomène de sorption. La surface spécifique est notamment liée à la porosité du sédiment, et les pores constituent un site de sorption potentiel. Plus il y a de pores, plus la surface spécifique est élevée, et plus le potentiel d'adsorption augmente [102]. Ce potentiel d'adsorption dépend du ratio entre la taille du pore et le diamètre de la molécule. Les micropores jouent donc un rôle essentiel dans le transport des contaminants organiques.

Concernant donc l'adsorption des HAP par la phase minérale sédimentaire, celle-ci se fait selon la nature du minéral sur différents sites d'adsorption [101] :

- à la surface externe,
- à l'intérieur des pores pour les minéraux poreux,
- à l'intérieur des feuillets pour les argiles.

Il faut noter que la présence de pores influe sur la désorption, car les HAP peuvent être séquestrés dans les pores des minéraux, les rendant ainsi difficile voire impossible à désorber [92], [96], [102].

Dans tous les cas, les interactions entre surface minérale et HAP sont plus faibles que celles intervenant avec la MO. Dans une étude de désorption de HAP, réalisée par Ghosh et al., [97] les limons et argiles présentent de faibles énergies d'activation de désorption (37 - 41 kJ/mol), tandis que

les HAP associés à la MO sont caractérisés par des énergies d'activation de désorption élevées (115 - 139 kJ/mol).

V. 3. 3. HAP dans l'eau interstitielle des sédiments

Dans la matrice sédimentaire, les micropores ($<0,002\mu\text{m}$) sont responsables du stockage de l'eau et des HAP dans ces interstices [102]. Les processus de sorption et de désorption des HAP, depuis le sédiment, contrôlent la concentration en HAP dans l'eau interstitielle qui occupe les espaces entre les particules [68]. La présence de MOD colloïdale dans l'eau interstitielle des sédiments, augmente la présence des HAP. Effectivement, ces derniers peuvent être présents même au-delà de leur solubilité en présence de la MOD sur laquelle les HAP pourront être adsorbés [9], [51], [103]. La présence de l'eau dans les interstices des sédiments a une influence sur la sorption des HAP, car les HAP sont en compétition avec l'eau, comme cela a été discuté section V. 3. 2.

V. 3. 4. Impact des interactions entre les minéraux et la MO sur la sorption HAP

Les interactions entre la MO et les minéraux peuvent avoir une incidence sur l'adsorption et désorption des HAP et donc le devenir des HAP. Comme cela a été précisé précédemment, la présence de MO dans le sédiment augmente la capacité de sorption des HAP.

Les interactions entre minéraux et MO sont potentiellement dues aux échanges d'anions, de ligands, de liaisons hydrogènes, ou liées aux forces de Van der Waals, ou par complexation sur les sites de surface ou/et par de la physisorption [25], [53], [104], [105]. D'une façon générale, les fortes concentrations en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (principaux sites chargés dans les sols et sédiments oxydés), seraient responsables d'une adsorption importante de la MO [106]. En plus des oxydes et hydroxydes, les minéraux argileux jouent également un rôle important dans l'adsorption de la MO [105]. De plus selon Mayer [104], la sorption de la MO sur les minéraux permet la conservation de la MO au cours du temps. Elle agit comme une « colle » entre les particules minérales impliquant la formation d'agglomérats. La dispersion de ces agglomérats dans lesquels sont retenus des HAP, peut être source de dispersion des HAP. La rupture des liaisons entre les minéraux et la MO, peut aussi être source de relargage des HAP associés à la MOD ou MO particulaire désorbée dans l'eau [9].

V. 3. 5. Evolution de la disponibilité des HAP dans le sédiment

Plusieurs auteurs ont démontré que la quantité de HAP sorbée par le sédiment n'est pas forcément désorbée en totalité [90]–[92], [107]. Ce phénomène dit d'hystérésis ou de séquestration est mis en évidence en comparant l'isotherme de sorption avec l'isotherme de désorption qui ne sont pas

identiques pour l'étude d'un même système (sorbant/sorbé) et dans les mêmes conditions [93]. Cette hystérésis peut être due à la non désorption des HAP se trouvant dans les pores ou à la création de liaisons fortes entre les HAP et les sédiments. La création de liaisons fortes est souvent mise en corrélation avec le phénomène de vieillissement (« aging » en anglais). En effet, les constituants du sédiment tels que la MO n'ont pas une structure fixe, celle-ci évolue avec le temps (cf. Figure 1-1). D'après une étude réalisée par Kan et al., [90] sur l'adsorption/désorption du naphthalène et phénanthrène, lorsque l'équilibre était atteint pendant la désorption, plus de 82 à 99 % du polluant adsorbé ont pu être désorbés. Les termes non labile ou réfractaire, que l'on retrouve dans la littérature désignent donc cette fraction de HAP difficilement désorbable voir non désorbable. L'évolution de la disponibilité est illustrée Figure 1-8 dans le cas des HAP sorbés sur un sédiment. Après contamination, une partie du contaminant, dite « fraîche » et 100 % disponible, peut être dégradée, volatilisée ou se sorber sur la phase solide du sédiment. Au cours du temps, les processus de vieillissement énoncés précédemment induisent peu à peu une diminution de la disponibilité de la pollution et conduisent à la formation d'une fraction séquestrée ou résiduelle persistante (fraction moins ou non labile). La fraction de polluants disponibles est ainsi à différencier de la fraction totale de polluants présents [92], [96], [108]. Cependant, selon Kan et al., [90], il faut aussi noter que ce phénomène d'hystérésis peut être dû à des artefacts expérimentaux, qui peuvent se produire lors de la désorption.

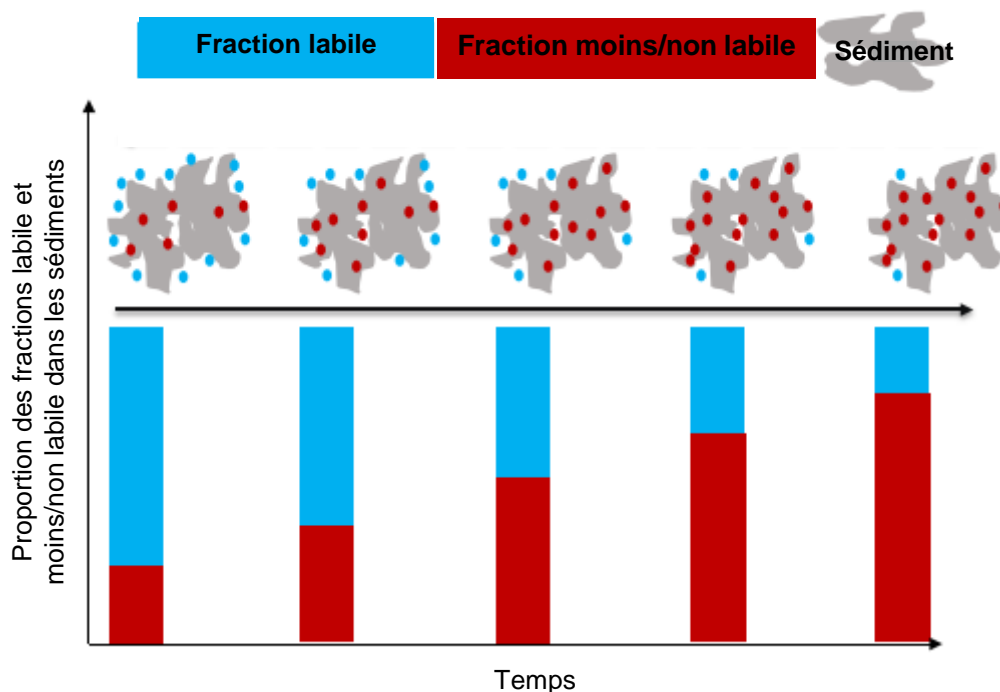
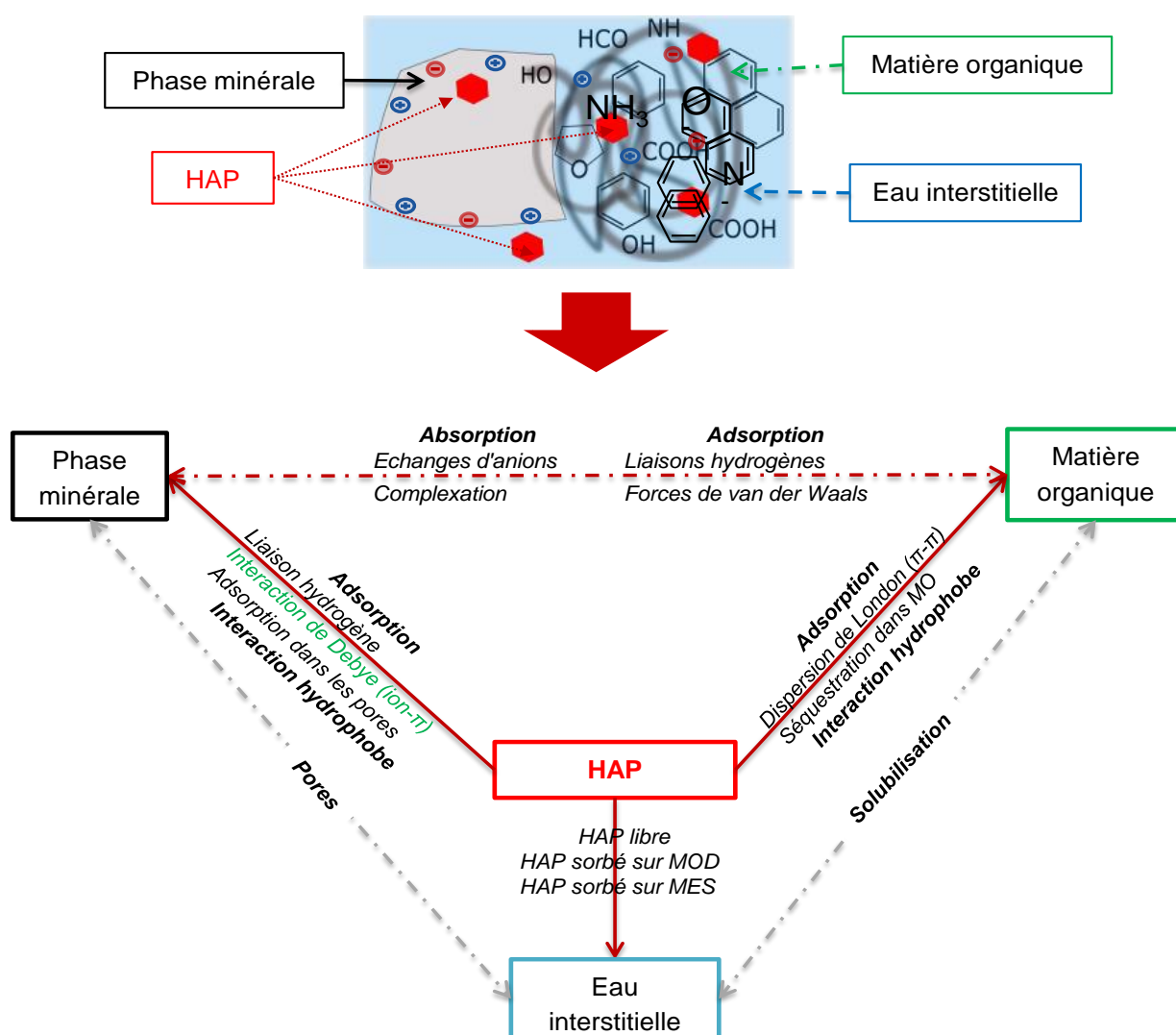


Figure 1-8 : Evolution de la disponibilité de HAP au cours du temps après la contamination du sédiment (adaptée de Umeh et al. [92])

V. 4. Conclusion

Les HAP sont généralement localisés dans la matière organique sédimentaire. Cette dernière possède des groupements fonctionnels (cycles aromatiques) permettant de meilleures interactions avec les HAP. Cependant, une partie des HAP se retrouve dans l'eau interstitielle des sédiments et sur la phase minérale des sédiments également. Selon la nature des phases minérales constituant le sédiment, il est possible que les HAP s'adsorbent sur les minéraux, surtout pour des minéraux tels que les argiles ayant de grande capacité d'adsorption. Les différentes interactions évoquées dans la littérature, par lesquelles les HAP interagissent avec les constituants du sédiment, et aussi ceux par lesquels les différents constituants du sédiment interagissent entre eux sont récapitulés Figure 1-9.



Matière organique (MO), Matière organique dissoute (MOD), Matière en suspension (MES) et Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Figure 1-9 : Schéma synthétisant les différentes interactions entre les HAP et les compartiments du milieu marin (traits pleins rouges).

VI. Mobilisation des HAP lors d'une remise en suspension

Avant le dragage, les HAP se trouvent dans les différents compartiments/composants du milieu marin (eau, MO, minéraux), dans la phase liquide sous forme dissoute ou sorbés dans la phase solide (minéraux, MO). Cependant, au moment du dragage cet état initial est perturbé et une remise en suspension des sédiments dans la colonne d'eau est possible. Cette remise en suspension peut être à l'origine d'une mobilisation des HAP induisant non seulement une contamination ou bien l'accroissement de la contamination de la colonne d'eau, mais également un transport des HAP vers les zones proches du dragage. La partie, qui suit, détaille les différents mécanismes identifiés dans la littérature comme pouvant potentiellement être responsables de la mobilisation des HAP lors d'une remise en suspension. Cette partie aborde aussi bien la simulation de remise en suspension en laboratoire, que des études faites *in situ*, lors de dragage de sédiments portuaires, mais aussi de sédiments estuariers.

VI. 1. Remise en suspension des sédiments

Les opérations de dragage entraînent une remise en suspension de sédiments par réinjection de sédiments du fond de la mer vers la colonne d'eau. Ces particules posent des problèmes importants pour qualité de l'eau car elles peuvent engendrer le transport des contaminants qui leur sont associés. Une fois dans la colonne d'eau, différents phénomènes entraînant la remobilisation des contaminants, peuvent se produire [10].

Selon Anger [109], les quantités de sédiments remises en suspension lors des opérations de drague dépendent du type de drague utilisée. Lors d'un dragage avec un refoulement hydraulique, la concentration observée peut être de 100 g/l tandis que la concentration est de 250 g/l lors d'un dragage mécanique. Ce qui est élevé si on compare ces valeurs à, par exemple, 1,2 g/L de sédiment remis en suspension suite à une crue survenue dans la rivière du Têt [110]. D'un point de vue général, la quantité de sédiments remise en suspension, est fonction de la force de cisaillement appliquée et de la texture des sédiments [3], [111]. Le transport et la vitesse de sédimentation de ces sédiments remis en suspension dépendent essentiellement [20] :

- des caractéristiques du milieu récepteur (courant, vent, profondeur, salinité, densité, viscosité, densité, turbulence, stratification, etc.),
- des caractéristiques des sédiments en suspension (granulométrie, taille et densité, vitesse de pénétration dans l'eau, etc.).

Compte-tenu de ces caractéristiques, les sédiments se déposent donc à une distance variable du périmètre de l'opération de dragage. La variabilité spatiale des panaches résultants du dragage peut varier considérablement en fonction des paramètres opérationnels et du site ainsi que des conditions environnementales [22]. Brides et al. [112], ont conceptualisé le transport de sédiments remis en suspension par dragage en considérant trois zones :

- la zone de turbulence initiale, où s'effectue l'opération de dragage qui engendre une remise en suspension en relation avec des courants induits par le dragage et où les concentrations de sédiments en suspension devraient être relativement uniformes ;
- la zone du champ proche (généralement à moins de 100 m de l'opération de dragage), qui est dominée par la dispersion et les vitesses de décantation rapides et les changements graduels en concentration de sédiment en suspension avec la distance et la profondeur ;
- la zone de champ lointain, où la charge totale dans le panache varie lentement et où la diffusion, floculation et le tassement sont du même ordre de grandeur.

Les études divergent sur la distance jusqu'à laquelle les particules mises en suspension peuvent être déplacées. Effectivement, dans la littérature cette distance varie de quelques mètres à 3 km [113]. D'une manière générale, l'essentiel des matériaux remis en suspension sédimentent dans une zone de quelques centaines de mètres autour du lieu de dragage, les particules les plus grosses se déposant à proximité immédiate. En présence de courants intenses et de particules fines, une dispersion jusqu'à plusieurs kilomètres peut être envisagée.

À court terme, les contaminants passent des phases particulaire et colloïdale à la phase dissoute en suspension [41]. À long terme, les sédiments en suspension peuvent continuer à libérer lentement des contaminants même après leur dispersion dans le champ lointain. Les études de désorption de HAP des sédiments ont montré qu'il faut plusieurs heures voire plusieurs jours pour atteindre l'équilibre de désorption [15], [38], [39], [87], [89], [92]. La sédimentation après dragage dure quelques heures par conséquent, les conditions de partage ne seront pas atteintes pour la plupart des sédiments avant la fin de la décantation [114] [41]. Ainsi, les cinétiques de désorption des HAP et de sédimentation des sédiments sont des points essentiels pour comprendre la mobilisation des HAP.

VI. 1. 1. Transport des HAP à l'état dissout

Les HAP, se trouvant dans l'eau interstitielle des sédiments, sont remis dans la colonne d'eau sous l'action du dragage. Si les forces hydrodynamiques sont assez fortes, ces contaminants peuvent être transportés dans d'autres zones [19]. Cependant, les teneurs en HAP dans l'eau interstitielle étant

généralement faibles, les quantités remises en suspension le sont également. Selon Dong et al. [41], 2 h après une remise en suspension, seulement 2 % de phénanthrène, 3 % de pyrène et 0,3 % de chrysène se retrouvent dans l'eau à l'interface sédiment-eau et proviennent de l'eau interstitielle des sédiments. D'après Goossens et al. [9], la contribution directe de HAP dissous provenant de l'eau interstitielle est donc souvent assez faible à moins qu'il n'y ait une contribution substantielle de HAP liés à la MOD.

VI. 1. 2. Transport des HAP associés à la MOD et aux particules

La MOD, est désignée comme étant un vecteur potentiel des HAP en raison de sa faible densité, de sa granulométrie et de son caractère amphiphile. Une fois remis en suspension dans la colonne d'eau, le complexe MOD-HAP peut rester en suspension dans l'eau ou même être transporté vers une autre zone si les conditions hydrodynamiques sont favorables [3], [41], [115]. Les sédiments de granulométrie fine, notamment les argiles et limons (donc $<63\mu\text{m}$) sont considérés comme étant ceux qui transportent les HAP en cas de remise en suspension [3], [10], [19], [21], [22], [41], [111], [113]. Feng et al [111] ont identifié les particules fines ($<25\mu\text{m}$) comme source de dispersion des HAP dans l'eau. Ces particules fines ($<25\mu\text{m}$) constituaient 85 % des sédiments en suspension, et étaient la principale source des HAP dissous (par désorption). Ces différentes études ont montré qu'en cas de remise en suspension, le transport des HAP se fait majoritairement par les matières en suspension (argiles, limons) et/ou la MOD auxquelles les HAP sont adsorbés.

VI. 2. Phénomènes de désorption

Les contaminants associés à la phase particulaire peuvent être dissociés des sédiments par le biais de processus physico-chimiques tels que la désorption (abordé section V. 1) puis réintégrer la colonne d'eau. Ainsi dissociés des sédiments, leur dispersion est largement favorisée.

Concernant les HAP adsorbés sur les sédiments, ceux-ci peuvent être « relargués » dans la colonne d'eau par désorption : sous forme dissoute pour les plus légers et/ou adsorbés sur les particules sédimentaires en suspension. Selon leur temps de résidence dans la colonne d'eau, les sédiments en suspension peuvent « relarguer » les HAP dans la colonne d'eau [41], [111], [116]. L'étude réalisée par Dong et al. [41], par simulation en laboratoire de la remise en suspension de sédiments contaminés, a montré que les coefficients de distribution carbone organique dissous (COD)-eau des HAP diminuaient avec le temps au cours de la remise en suspension. Certains HAP associés au carbone organique (CO) dans les sédiments en suspension ont été désorbés avec le relargage du CO et sont retrouvés dans l'eau associée au COD, puis les HAP ont été désorbés du COD et se sont dissous librement. Cette même étude suggère que la remise en suspension peut augmenter la teneur

en HAP dans les milieux aquatiques, particulièrement près de l'interface sédiments-eau. En effet, plus de la moitié des HAP totaux dissous pendant la suspension ont été retrouvés à l'interface sédiments-eau jusqu'à 70 heures après. Latimer et al [3] ont aussi observé des changements de concentration en HAP en phase dissoute, qui ont augmenté d'un facteur trois au cours de la resuspension.

Le temps de résidence dans la colonne d'eau des particules contaminées par les HAP, a des conséquences sur les quantités de HAP désorbés. Feng et al (Feng et al., 2008) ont mis en évidence l'augmentation de la concentration en HAP légers (2-3 cycles), ceux-ci ont augmenté de 50 à 88 % au cours des 12 h suivant la remise en suspension.

VI. 3. Phénomènes d'agglomération/dispersion

La présence d'agglomérats influe sur le transport et la sédimentation des particules remis en suspension. Il est donc nécessaire de connaître l'état d'agglomération/dispersion des sédiments lors de leur remise en suspension et aussi de comprendre les paramètres régissant ces phénomènes, pour appréhender le devenir des contaminants associés à ces sédiments.

VI. 3. 1. Mécanisme d'agglomération/dispersion

L'agglomération (aussi appelée floculation) de particules solides peut être définie comme l'assemblage, spontané ou provoqué, de particules. Cet assemblage met en jeu différentes interactions [18], [117] :

- Les forces de capillarité et la tension superficielle (réversible), dans ce cas, des liquides (souvent de l'eau) peuvent servir de liant intergranulaire entre différentes particules grâce aux forces capillaires et aux tensions superficielles,
- Les forces d'adhésion ou de cohésion (réversible), cas dans lequel des liquides très visqueux ou des matières « molles » servent de liants ou d'adsorbants,
- Les forces électrostatiques (réversible), l'attraction par des forces de Van der Waals intervient pour des particules fines (<100µm) et très rapprochées (<10nm), et favorise l'agglomération. Plus les interactions électrostatiques sont faibles, plus les particules auront tendance à s'agglomérer,
- Et l'enchevêtrement mécanique (réversible) : des particules peuvent donner lieu à un enchevêtrement, notamment quand elles sont de forme allongée et souple mais les forces de liaison résultantes sont faibles et temporaires.

VI. 3. 2. Dynamique d'agglomération/dispersion

Lorsque des particules chargées sont mises dans un liquide, leur charge est compensée par des ions situés à proximité, ce qui forme une double couche électrique. Les argiles ont ainsi des charges de surface négatives importantes. La plupart des minéraux sont également chargés négativement, à l'exception des oxydes métalliques dont les charges varient en fonction de la chimie du milieu. Les sites actifs de la matière organique peuvent également avoir des charges (négatives ou positives) considérables [39]. La charge de surface de particules solides dans un milieu donné est quantifiée par le potentiel zêta tel qu'illustré Figure 1-10.

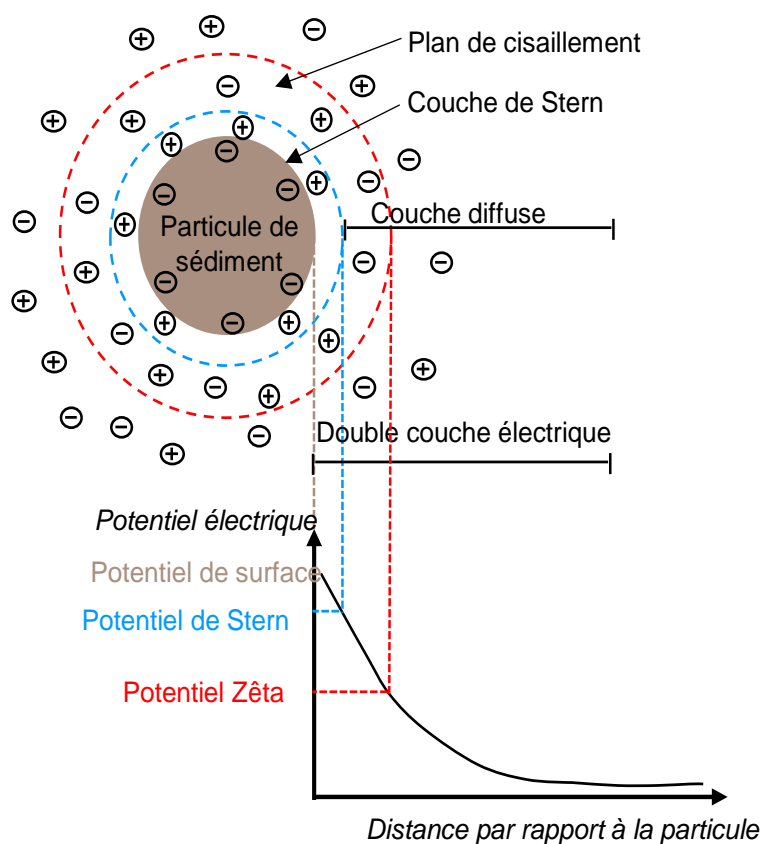


Figure 1-10 : Représentation du potentiel zêta d'une particule sédimentaire [118].

L'agglomération des particules est grandement influencée par leurs charges de surface. Sposito [1989] cité par [18] a montré que plus la valence des ions était forte plus ils se lient facilement à la matrice minérale solide. Les MO ayant plusieurs sites actifs peuvent servir ainsi d'agents agglomérant très puissants puisqu'ils sont capables de se lier à de nombreuses particules [104], [118], [119].

En plus des sites chargés ou hydrophiles, les MO présentent des sites hydrophobes leur permettant de se lier à tous les types de surfaces. Les conditions environnementales du milieu aquatique peuvent faire varier les caractéristiques de surface des particules et donc leurs propriétés d'agglomération.

En effet, une variation du pH et une augmentation de la force ionique peuvent, par exemple, diminuer la valeur du potentiel zêta [120]. L'influence des conditions de pH et de force ionique sur l'agglomération des argiles a été étudiée par [121] et citée par [18]. Les conclusions de cette étude sont synthétisées sur la Figure 1-11. L'augmentation de la force ionique réduit le potentiel zêta et l'épaisseur de la double couche ionique. Quand le pH et la force ionique sont faibles (cas 3), les particules sont chargées sur la surface externe. L'agglomération est permise par les forces de Coulomb. Quand le pH est augmenté (cas 4), autrement dit quand la concentration en ions H⁺ est plus faible, les différences de charges sont moins prononcées. Ce cas de figure est défavorable à l'agglomération. Cependant, si la force ionique est augmentée (cas 1), la double couche ionique se comprime. Le potentiel zêta est réduit. L'interaction entre ions dissous et particules est diminuée, les forces de Van der Waals permettent alors l'agglomération. Finalement, passer de cet état à un autre pour lequel le pH est plus faible (cas 2) permet à la fois l'agglomération par les forces attractives de Van der Waals (neutralisation des charges de surface) et par les forces de Coulomb.

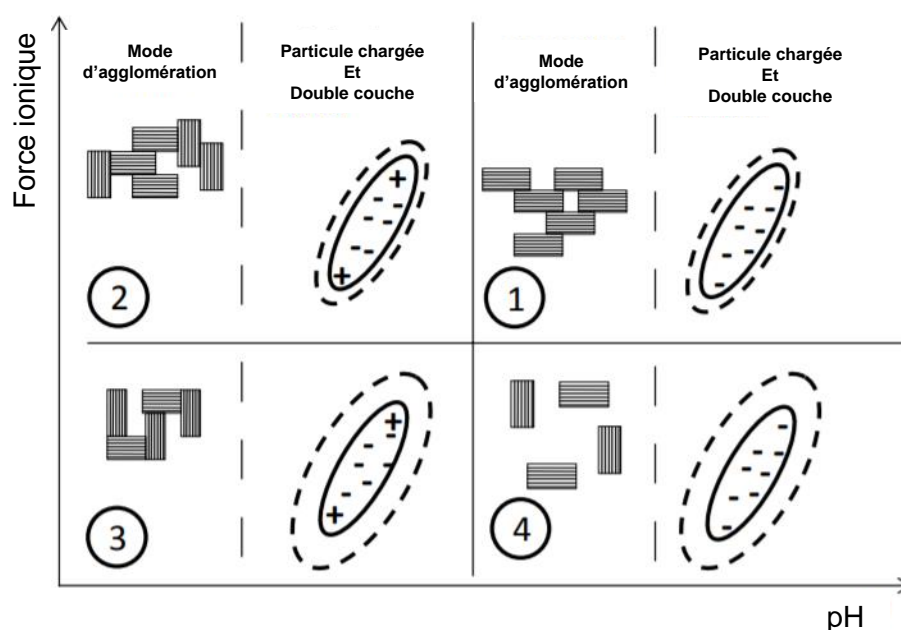


Figure 1-11 : Schéma de l'interaction entre particules de kaolinite et ions dissous en fonction du pH et de la force ionique. La ligne continue représente la particule solide et la ligne pointillée sa double couche ionique [18]

Les sédiments présents en suspension dans l'eau ont été observés en partie sous forme agglomérée lors de différentes expériences. Dans le Golfe du Lion, des mesures de granulométrie *in-situ* ont été réalisées le long des côtes languedociennes ou en face de la Têt [110], [122]. Durrieu de Madron et al. [122] ont réalisé des mesures de taille de particules *in situ* lors d'expériences de chalutage. Ils ont ainsi pu mettre en évidence la formation rapide d'agglomérats après la phase de remise en

suspension. Ils ont mesuré deux principales classes d'agglomérats, l'une dont la taille est comprise entre 30 et 100 μm et l'autre entre 150 et 200 μm . En face de la Têt, Bourrin et al. [110] ont identifié des agglomérats ayant un diamètre de l'ordre de 100 μm dans le panache de surface. Dans la couche de fond, les sédiments seraient composés de particules individuelles et d'agglomérats de taille comprise entre 80 et 160 μm . En étudiant l'état d'agglomération de sédiments portuaires, Coulon et al. [123] ont observé deux types d'agglomérats ; agglomération de particules microniques ($<10 \mu\text{m}$) et agglomération de particules microniques sur de grandes surfaces supracolloïdales. Ces auteurs ont aussi désigné ces agglomérats comme étant faiblement agglomérés, car leur potentiel zêta est compris entre de -31.9 mV à -28.9 mV .

La dynamique d'agglomération/dispersion est également liée à la mécanique de la suspension. En effet, il est nécessaire que deux particules entrent en collision ou soient suffisamment proches (par rapport aux forces mises en jeu) pour qu'elles puissent s'agglomérer [124]. Pour disperser un agglomérat, il est nécessaire d'exercer une force extérieure, de nature physique (UltraSons), chimique (par ajout de tensioactifs ou de sels) ou mécanique [6], [18], [36], [125]. Boyle et al. [126] expliquent que, dans un milieu aqueux mis en agitation, un mélange dispersif résulte de la compétition entre les forces hydrodynamiques qui agissent sur les particules agglomérées, et les forces de cohésion qui assurent l'agglomération. L'impact de la turbulence sur la dynamique d'agglomération/dispersion a fait l'objet de nombreuses études mettant en évidence son importance dans le mécanisme d'agglomération/dispersion. De faibles niveaux de turbulence permettent la mise en mouvement et la rencontre des particules, favorisant ainsi l'agglomération. Au-delà d'un certain seuil, de forts niveaux de turbulence provoquent la dispersion des agglomérats en éléments de plus petites tailles [127], [128]. Des études en laboratoire ont notamment démontré une corrélation négative entre la taille des agglomérats et la turbulence ou la contrainte de cisaillement [118], [129]. Une action turbulente, telle que celle du dragage a donc un impact sur le mécanisme d'agglomération/dispersion, car elle augmente les probabilités d'agglomération, mais aussi de dispersion.

VI. 4. Comportement à la sédimentation

Après la mise en suspension des sédiments dans la colonne d'eau, les sédiments grossiers sont les premiers à sédimenter aux abords du lieu de dragage [19]. Les sédiments fins, sont les derniers à sédimenter en raison de leur taille car ils peuvent être transportés dans une autre zone avant sédimentation [19]. Le comportement à la sédimentation des sédiments suite à leur remise en suspension, étant un facteur déterminant sur le devenir des polluants tels que les HAP associées aux sédiments, différentes études ont été consacrées à la compréhension de ce processus.

VI. 4. 1. Vitesse de sédimentation d'une suspension

Pour les suspensions diluées ($\Phi_v < 0,5 \%$), en particules non cohésives, les interactions interparticulaires peuvent être considérées comme négligeables et les particules sédimentent individuellement. En considérant que les particules sont sphériques, leur vitesse de sédimentation dans un régime d'écoulement laminaire est donnée par la loi de Stokes [130] :

$$V_{Stokes} = \frac{(\rho_p - \rho_l) g d_{Stokes}^2}{18\eta} \quad \text{Equation 1-5}$$

où :

ρ_p : masses volumiques des particules

ρ_l : masses volumiques du liquide

d : diamètre des particules

η : viscosité du liquide dispersant

g : accélération de la pesanteur

D'après cette théorie, la force gravitationnelle est directement reliée à la masse de la particule et à la viscosité du milieu qui s'oppose à la chute de la particule en raison des forces de friction [130]. La loi de Stokes permet donc de déterminer la taille des particules considérées sphériques, dans un liquide newtonien, et des effets de paroi plus ou moins négligeables.

Pour les suspensions concentrées ($\Phi_v > 0,5 \%$), les interactions interparticulaires ne sont plus négligeables. Mills et Snabre [130] ont proposé l'Equation 1-6 permettant de déterminer la vitesse de sédimentation de particules d'une suspension concentrée en généralisation la loi de Stokes.

$$V(\Phi_v, d) = \frac{\delta\rho g d^2}{18\eta} \times \frac{(1 - \Phi_v)}{\left[1 + \frac{K\Phi_v}{(1 - \Phi_v)^3}\right]} \quad \text{Equation 1-6}$$

Avec :

V : vitesse de sédimentation (m/s) ;

Φ_v : fraction volumique (%vol) ;

d : diamètre des particules (m) ;

$\delta\rho$: différence de densité entre les phases solide et liquide (kg/m^3) ;

g : accélération de pesanteur (m/s^2) ;

η : viscosité dynamique du liquide (Pa/s) ;

K : paramètre libre (= 4,6 pour les particules non-browniennes).

VI. 4. 2. Différents régimes de sédimentation d'une suspension

Dans une suspension, la vitesse de sédimentation moyenne dépend non seulement de la taille des particules, mais aussi de la concentration en particules et de la viscosité du milieu liquide [124], [130], [131]. L'évolution de la vitesse de sédimentation moyenne des particules avec la concentration permet de définir différents régimes de sédimentation. La nature cohésive ou inerte des sédiments influence également les régimes de sédimentation. Trois grands régimes de sédimentation peuvent être identifiés [132] pour les suspensions diluées, on parle de « clarification ». Pour des suspensions plus concentrées, il s'agit de « sédimentation en masse ». Enfin, pour des systèmes encore plus concentrés, on observe le phénomène de compaction.

VI. 4. 2. 1. 1. Régime de sédimentation par clarification ou d'agglomération

Dans le cas de particules cohésives, l'apparition d'interactions entre particules lorsque la concentration en suspension augmente peut induire l'agglomération. Cette dernière tend à augmenter la vitesse de sédimentation moyenne de la suspension. Verney et al. [129] ont montré que l'agglomération peut avoir lieu à des concentrations inférieures à 0,05 g/l en milieu estuarien.

VI. 4. 2. 1. 2. Régime de sédimentation en masse (ou entravée)

Dès que les particules entrent en interaction dans le cas des sédiments non cohésifs, ou lorsque le régime de floculation est dépassé, dans le cas de sédiments cohésifs, le régime de sédimentation entravée est observé et la vitesse de sédimentation diminue avec la concentration. La vitesse de sédimentation est alors gouvernée par la concentration volumique en particules.

Le passage de la sédimentation par clarification à celle en masse dépend des matériaux en suspension et est observé pour une concentration bien définie. Pour des sédiments fins (< 63 μ m), la transition se fait généralement pour des concentrations de l'ordre de 1 ou 10 g/l [124], [133].

VI. 4. 2. 1. 3. Compaction

Pour des fractions volumiques en solide très élevées, les particules forment une structure suffisamment compacte pour développer des forces de compaction. En effet, les couches inférieures subissent une plus grande force de compaction liée au poids cumulé des couches supérieures. Les vitesses de chute des particules ou des agglomérats sont alors ralenties par ces forces.

VI. 4. 3. Suivi de la sédimentation après la remise en suspension

La connaissance du comportement à la sédimentation permet d'évaluer les conséquences de la remise en suspension des sédiments. Les études sur le comportement à la sédimentation, suite à la remise en suspension des sédiments, sont réalisées le plus souvent en laboratoire dans des colonnes de sédimentation, car cela permet d'être dans des conditions contrôlées [3], [124], [131], [134]. Même si cela représente un challenge, certaines études sont effectuées *in situ* quand cela est possible [110], [122], [135], [136]. Le suivi de la sédimentation *in situ* est assez compliqué (conditions opératoires non maîtrisées) et demande de gros moyens. Enfin, il existe aussi des études qui reposent sur des modèles de simulations s'appuyant sur des paramètres mesurés (concentration en sédiment remis en suspension, granulométrie, vitesse de sédimentation...) en laboratoire ou *in situ* [22], [113].

Les auteurs qui ont étudié la sédimentation des sédiments naturels, s'accordent à considérer qu'un tri granulaire se fait au cours de leur sédimentation en raison la polydispersité des sédiments. Ainsi, les sables et agglomérats sédimentent en premier puis ensuite les fines [3], [10], [54], [119], [122], [134], [136]–[138]. Suite à une remise en suspension, tout d'abord, les particules grossières décantent, en entraînant quelques fines dans leur chute, puis ensuite les fines sédimentent [3], [132], [139]. Cette limite, entre les fines qui restent en suspension et les particules grossières qui décantent, varie selon les études allant de 25 μm [111] à 63 μm [3], [7], [140] ou encore 60 μm [122].

La vitesse de sédimentation, dépendant de plusieurs paramètres tels que la distribution granulaire, la concentration en particule en suspension, la viscosité du milieu (cf. Equation 1-6). Sachant que les sédiments sont polydispersés et que leur granulométrie ainsi que leur concentration peuvent varier au cours de la sédimentation, le suivi de la sédimentation est donc complexe [124], [131], [134]. En général, la sédimentation des sédiments se fait par une combinaison de différents régimes de sédimentation [6], [124]. De plus, les sédiments remis en suspension peuvent être cohésifs, ce qui augmente leur capacité à s'agglomérer et donc à impacter la vitesse de sédimentation [124], [131], [135]. Généralement l'étude de la sédimentation permet de définir une vitesse de sédimentation moyenne. Cependant, au vu de la complexité des sédiments (diversité granulaire, composition...), Wendling et al. [124], ont proposé une méthode pour étudier la distribution de la vitesse de sédimentation (SVD pour Setting Velocity Distribution en anglais), ce qui est, selon les auteurs, plus représentatif du système étudié. Les auteurs ont étudié le comportement à la sédimentation de sédiments cohésifs à une concentration moyenne (~ 1 g/L) à l'état naturel et à l'état dispersé. Ils ont trouvé une grande plage de vitesse de sédimentation allant de 10^{-2} à 10^{-5} m/s et ont mis en évidence la tendance de ces sédiments à s'agglomérer au cours de la sédimentation.

En conclusion, l'étude du comportement à la sédimentation permet de connaître le temps de résidence des particules dans la colonne d'eau par le biais des modes de sédimentation et la détermination de la vitesse moyenne ou la distribution des vitesses de sédimentation. Comme cela a été dit précédemment, le relargage des HAP (libres ou sorbés sur la MOD ou les particules) dans la colonne d'eau et l'agglomération/dispersion des sédiments dépendent du temps de résidence dans la colonne d'eau des particules de sédiment remise en suspension. Le suivi de la sédimentation, permet aussi de mettre en évidence l'existence de phénomènes d'agglomération/dispersion par les changements de vitesse de sédimentation.

VI. 5. Modification du lit sédimentaire

Une autre conséquence de la remise en suspension et du re-dépôt des sédiments (resédimentation) qui se produisent lors d'événements perturbant le milieu tel que le dragage, est la modification du lit sédimentaire. Cette modification a été mise en évidence *in situ* par des observations post dragage, et aussi à la suite d'essais en laboratoire. En effet, de nombreuses études ont montré que si les sédiments remis en suspension sont un mélange de sédiments non-cohésifs (sables) et cohésifs (limons et surtout les argiles), alors un tri granulaire se produit pendant la resédimentation, les sables en bas et les fines au-dessus. Ces fines particules étant cohésives, elles forment une couche dite de « boue fluide » [19], [134]–[136], [138]. Pour se rendre compte de cette modification du lit sédimentaire, le GEODE [19] recommande d'effectuer des carottages avant et après le dragage qui permettront de suivre la granulométrie des sédiments. Bridges et al. [135] suggèrent aussi d'effectuer un suivi post dragage sur plusieurs semaines, pour se rendre compte de la présence de cette couche fluide. En appliquant ces recommandations du GEODE, Jones et al. [136], ont constaté que les sédiments étaient sablonneux (70 %) avant dragage, les limons et les argiles ne représentant respectivement que 10 % et 5 % des sédiments. Après un programme de dragage de deux ans, il est observé une réduction de la fraction gravier et sable des sédiments et un doublement des fractions limon et argile à 20 % et 10 %, respectivement. Cuthbertson et al. [134] ont schématisé, tel qu'illustré sur la Figure 1-12, une sédimentation par tri granulométrique conduisant à la formation d'une couche de « boue fluide ».

En raison de la présence de cette couche de « boue fluide », présentant une fluidité relativement plus élevée, les sédiments sont susceptibles d'être transportés sous forme de « boue fluide » loin du point de dragage [138]. Dans le cas où ces sédiments seraient pollués par les HAP, il y a donc un risque de mobilisation des HAP.

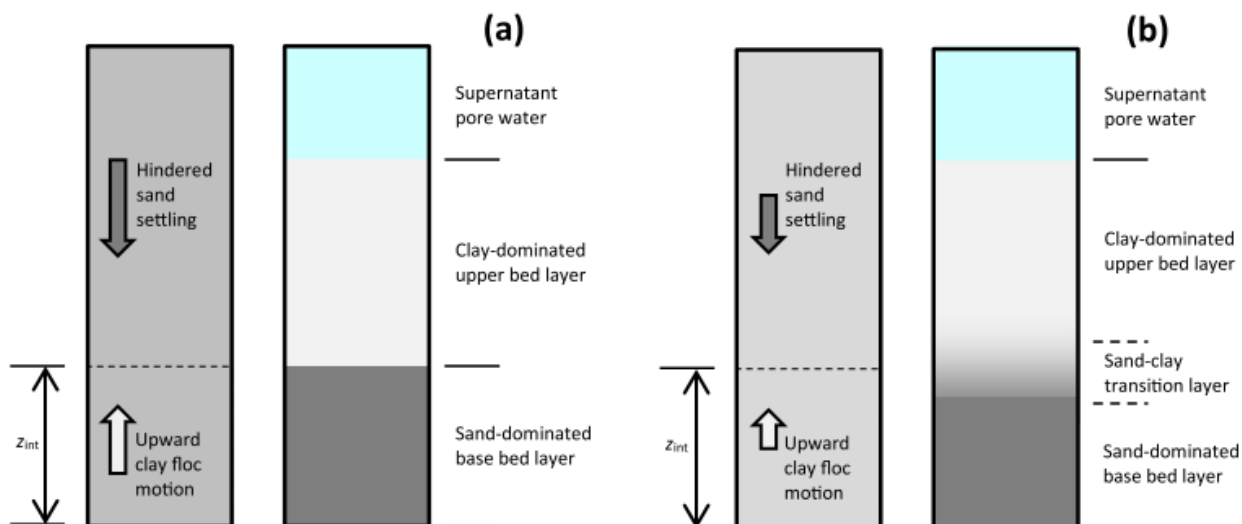


Figure 1-12 : Représentation schématisée du mouvement des fractions de sable et d'argile présent dans le mélange initial créant (a) des couches de dépôt de sable-argile totalement séparées et (b) des couches de dépôt de sable-argile partiellement séparées [134].

VI. 6. Récapitulatif des phénomènes mobilisant les HAP

Les opérations de dragage entraînent une remise en suspension de sédiments par réinjection de sédiments du fond de la mer vers la colonne d'eau. Selon la littérature, une fois dans la colonne d'eau, la mobilisation des contaminants (ici les HAP) peut se produire par le biais des mécanismes de sorption/désorption, d'agglomération/dispersion des particules et aussi de leur comportement à la sédimentation. Les différents mécanismes identifiés sont schématisés sur la Figure 1-13. Ces mécanismes sont régis non seulement par les propriétés intrinsèques des HAP (solubilité, masse molaire) et des sédiments (nature, composition), mais aussi des conditions environnementales (pH, température, salinité...).

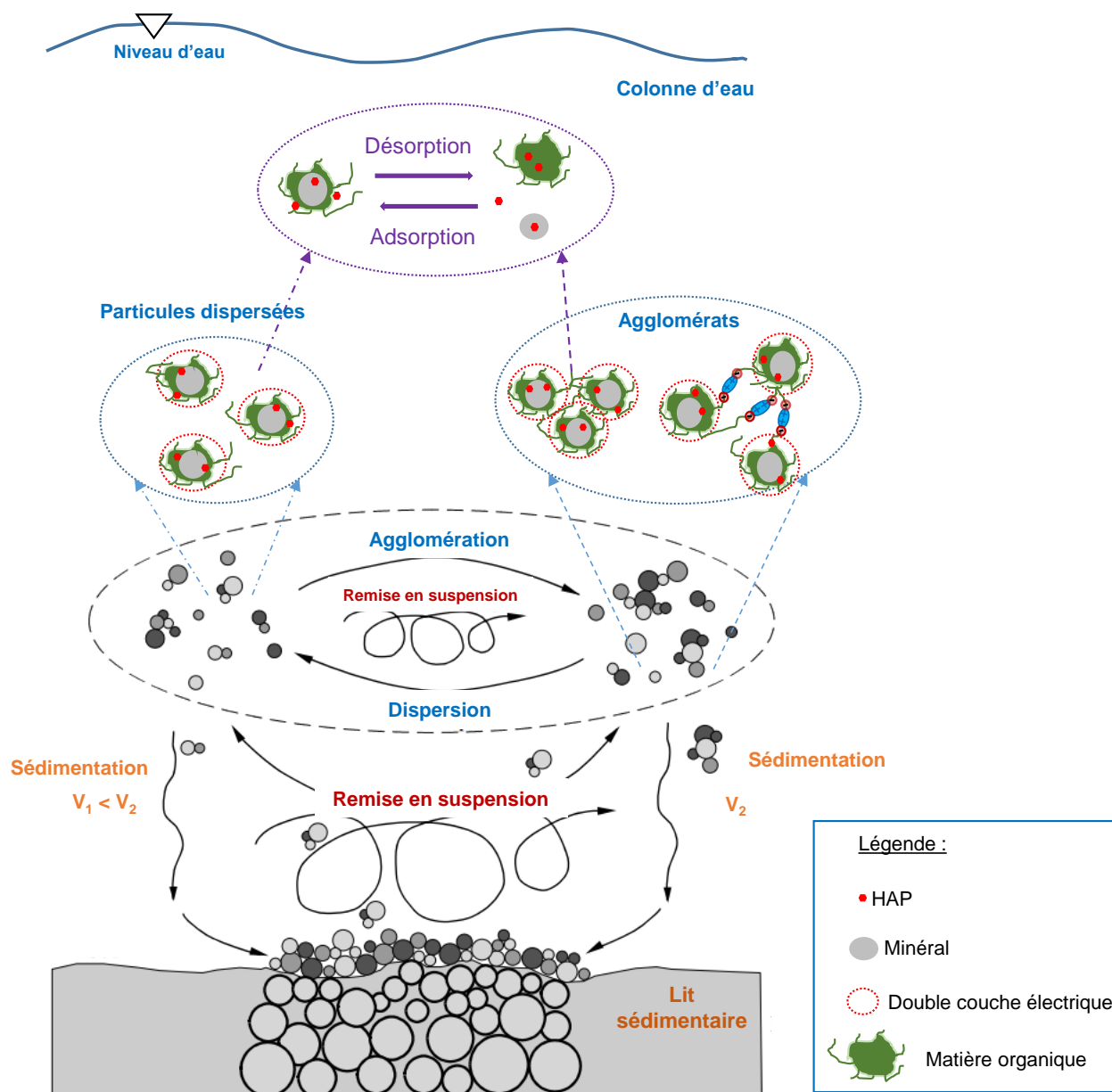


Figure 1-13 : Schéma représentant les différents mécanismes cités dans la littérature comme étant à l'origine de la mobilisation des contaminants organiques tels que les HAP, lors d'une remise en suspension (adaptée de Mietta [18])

VII. Conclusion

Cette étude bibliographique révèle que la mobilité des HAP dépend de différentes interactions au sein du système eau-HAP-sédiment limitant la disponibilité des HAP aussi bien dans le milieu aqueux que dans les sédiments. Ainsi, de nombreuses études décrivent la complexité des sédiments marins de par leur diversité granulaire (sables, limons, argiles) et leur composition hétérogène (phase minérale, organique et liquide). Les études sur la partition des HAP dans le milieu marin, révèlent la présence des HAP dans la colonne d'eau (en faible quantité $< \mu\text{g/L}$), dans les phases minérales, organique et liquide du sédiment, avec une prépondérance des HAP à être adsorbés dans la phase organique des sédiments (teneur dans les sédiments pouvant aller aux centaines de mg/kg). Les groupements hydrophobes (cycles aromatiques) de la matière organique étant à l'origine de la forte affinité entre la MO et les HAP.

La remise en suspension des sédiments par des opérations perturbant le milieu tel que le dragage, produit la dispersion des HAP par les mécanismes de sorption/désorption des HAP, d'agglomération/dispersion des particules et aussi de leur comportement à la sédimentation. Ces mécanismes sont régis non seulement par les propriétés intrinsèques des HAP (solubilité, masse molaire) et des sédiments (composition), mais aussi des conditions environnementales (pH, température, force ionique...). Ainsi, au travers de ces différents mécanismes, lors d'une remise en suspension de sédiments contaminés, la mobilisation des HAP se réalise par :

- le transfert des HAP se trouvant dans l'eau interstitielle vers la colonne d'eau ;
- le transfert des sédiments contaminés dans la colonne d'eau. Ces sédiments pouvant par la suite, selon leur granulométrie et les conditions hydrodynamiques, rester en suspension dans la colonne d'eau ou resédimer.

Pour ces sédiments remis en suspension, différents mécanismes peuvent se produire :

- la désorption des HAP associés aux sédiments, sous formes libre ou associée aux matières organiques dissoutes (MOD), selon le temps de résidence dans la colonne d'eau ainsi que les paramètres du milieu (pH, force ionique) ;
- la dispersion des agglomérats de particules de sédiments, selon les forces hydrodynamiques en action et les paramètres du milieu (pH, force ionique) ;
- la dispersion des particules de sédiments contaminés vers d'autres zones, selon les conditions hydrodynamiques.

Une autre conséquence de la remise en suspension et du re-dépôt des sédiments, moins abordée dans la littérature, est la modification du lit sédimentaire. Quelques études, ont montré que si les sédiments remis en suspension sont un mélange de sédiments non cohésifs (sables) et cohésifs (limons et surtout les argiles), alors un tri granulaire se produit pendant la sédimentation, les sables en bas et les fines au-dessus. Ces fines particules étant cohésives, elles forment une couche dite de « boue fluide ». Les sédiments formant cette « boue fluide » sont susceptibles d'être transportés loin du point de dragage, à cause de leur fluidité.

Les différentes études traitent souvent les phénomènes sorption/désorption, agglomération/dispersion et sédimentation séparément ou de façon indépendante, alors que dans les conditions réelles de dragage, ils ont lieu de façon concomitante. Il paraît donc important que l'étude de ces phénomènes se fasse par des approches combinant plusieurs disciplines afin de mieux les appréhender. Les travaux présentés dans cette thèse visent à améliorer les connaissances déjà existantes sur les sédiments marins portuaires, notamment par une approche de caractérisation physico-chimique et morpho-granulaire et à évaluer leur comportement à la sédimentation. Cela passe par l'étude des interactions sédiments-HAP à l'échelle moléculaire, l'étude des phénomènes d'agglomération/dispersion à l'échelle particulaire et l'étude du comportement à la sédimentation à l'échelle macroscopique.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Sédiments du port du Grau du Roi

I. 1. Prélèvements et sites de prélèvement

En se basant sur les résultats d'une première étude menée par la région Occitanie (Direction de la mer), le port du Grau du Roi a été choisi pour le prélèvement des sédiments étudiés dans le cadre de cette thèse. L'échantillonnage a donc été réalisé au port du Grau du Roi situé dans le golfe du Lion (Méditerranée) dans le sud de la France. C'est le deuxième port de pêche en Méditerranée française et il peut accueillir jusqu'à 200 bateaux. A proximité du port, il existe un site naturel (Natura 2000) classé site protégé par l'Union Européenne afin de maintenir l'exceptionnelle biodiversité du site ainsi que des zones de baignade. Dans ce secteur, se trouve également le port de Port Camargue qui est l'une des plus grandes marinas d'Europe. La présence de ces différents sites à proximité du port de Grau du Roi justifie l'intérêt d'étudier et de contrôler la mobilisation de la pollution lors d'une opération de dragage du port.

Les sédiments étudiés ont été prélevés dans différentes zones du port afin d'obtenir des sédiments les plus représentatifs possible du site et de mettre en évidence d'éventuelles particularités des différentes zones du port en recueillant des échantillons de différentes textures (sableux, fins) et potentiellement avec des concentrations en polluant également différentes. Ainsi, des prélèvements ont été réalisés comme illustré sur la Figure 2-1 dans les zones du bassin de pêche (noté B), du chenal de navigation (noté Chenal et C), en mer à la sortie du chenal (noté Mer chenal et Mc) et en mer face à la plage (noté Mer plage et Mp). Le prélèvement a été réalisé par des scaphandriers de la région Occitanie (Direction de la mer) le 26 mai 2018 sous un temps ensoleillé avec un faible vent. Pour les prélèvements des sédiments, les scaphandriers ont utilisé une benne manuelle de type « Van Veen » en acier inoxydable. Environ 4 kg de sédiments ont été prélevés dans chaque zone à une profondeur comprise entre 2 et 4 m sous le niveau d'eau. Ceux-ci ont ensuite été mis dans des bocaux en verre et transportés dans des glacières jusqu'au laboratoire où ils ont été conservés à une température de 4 °C à l'abri de la lumière, en attendant d'être analysés.



Figure 2-1 : Lieu de prélèvement des sédiments, le Port du Grau du Roi et les différentes zones de prélèvement, le bassin de pêche (B), le chenal de navigation (C), en mer à la sortie du chenal (Mc) et en mer du côté plage (Mp).

I. 2. Préparation de l'eau de mer synthétique

L'eau de mer utilisée tout au long de cette étude a été préparée au laboratoire, sa salinité est de 35 (soit 35 g/kg). La préparation de cette eau de mer synthétique (nommée EMS) a été faite par dissolution de six des sels qui constituent en majorité l'eau de mer [42] dans de l'eau ultra pure (18 MΩ cm, Millipore Synergy UV system). Les six sels utilisés ainsi que leurs proportions sont détaillés dans le Tableau 2-1. L'EMS préparée a un pH de 7.1 ± 0.2 et une conductivité de 48 ± 2 mS.

Tableau 2-1 : Différents sels constituant l'eau de mer synthétique (EMS) préparée.

Sels	Concentration (g/kg)	Composition (%)
Chlorure de sodium (NaCl)	24	69
Chlorure de magnésium (MgCl ₂)	5,0	14
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	4,0	11
Chlorure de calcium (CaCl ₂)	1,1	3
Chlorure de potassium (KCl)	0,7	2
Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO ₃)	0,2	1

I. 3. Fractionnement des sédiments du Grau du Roi

L'un des objectifs de cette étude étant d'apprécier la répartition des polluants et de la matière organique dans les fractions granulaires autant dans la phase solide sédimentaire que dans la phase liquide sédimentaire (eau interstitielle). Les sédiments prélevés dans le Port du Grau du Roi, ont été fractionnés, en différentes fractions selon leur granulométrie.

Les fractions granulométriques étant généralement obtenues par tamisage [123], [141], les sédiments ont été séparés en différentes fractions granulaires par tamisage en voie humide.

Afin de ne pas trop dénaturer les sédiments au cours du tamisage, l'EMS a été utilisée pour disperser et entrainer les particules. Dans un premier temps, le sédiment brut, a été mis en suspension dans l'EMS, puis tamisé à 1mm afin d'enlever tous les débris (végétaux, coquillages etc...). Pour obtenir les différentes fractions granulaires, le sédiment brut a été tamisé à l'aide de trois tamis (80, 63 et 40 µm) suivant la série de Renard [142]. Suite au fractionnement, quatre fractions granulaires ont donc été obtenues ; 80-1000 µm, 63-80 µm, 40-60 µm et <40 µm. Cependant, les fractions 63-80µm et 40-60 µm ne représentant qu'une faible quantité de matière, celles-ci ont été rassemblées pour former la fraction 40-80µm. Finalement, trois fractions granulaires ont été étudiées : la fraction grossière (80-1000 µm), la fraction intermédiaire (40-80 µm) et la fraction fine (<40 µm). L'eau interstitielle a été extraite du sédiment brut ainsi que des fractions granulaires par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 min. Toute la procédure de fractionnement des sédiments est illustrée sur la Figure 2-2. La qualité de séparation a été vérifiée par granulométrie laser et microscopie électronique à balayage.

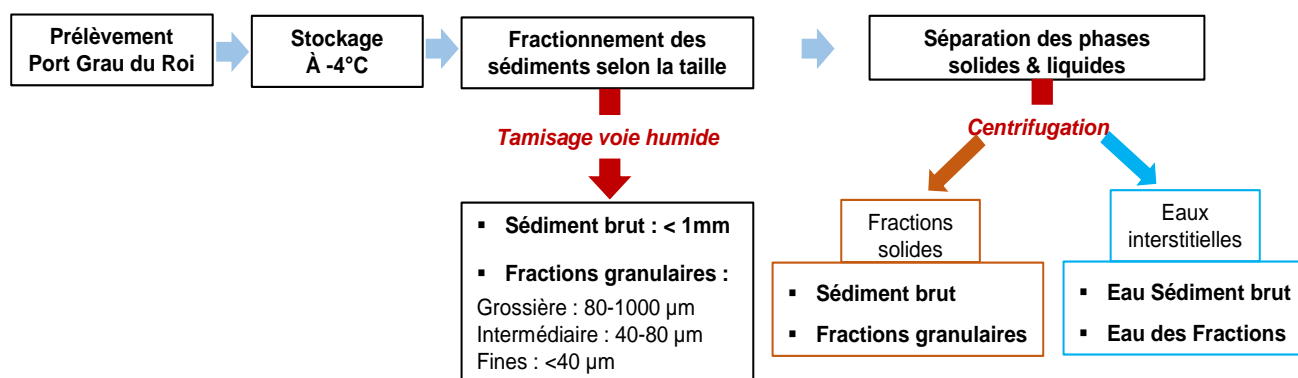


Figure 2-2 : Processus de fractionnement des sédiments prélevés au Grau du Roi.

II. Caractérisation des sédiments

II. 1. Caractérisation physico-chimique des sédiments

II. 1. 1. Détermination de la densité

La densité est mesurée à l'aide d'un pycnomètre de type AccurPyc 1330 (Micromeritics). L'appareil permet de déterminer la densité réelle d'un matériau par mesure d'une variation de pression d'hélium dans un volume calibré. La mesure de densité se faisant à l'état sec, les échantillons nécessitant d'être séchés ont été placés à 40 °C dans une étuve de type Heraeus pendant 72 h, puis refroidie avant l'analyse.

II. 1. 2. Mesure du pH et de la conductivité

Pour toutes les solutions et suspensions réalisées, la conductivité ionique et le pH ont été mesurés respectivement à l'aide du conductimètre 4510 (Jenway) et du pH-mètre 7110 (InoLab).

II. 2. Caractérisation granulaire

II. 2. 1. Observation de la morphologie avec le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) environnemental est un appareil d'imagerie haute résolution. Il offre la possibilité d'observer la microstructure et l'état granulaire des échantillons, avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ. Deux types d'images peuvent être utilisés : les images en topographie (où le contraste dépend du relief de l'échantillon) et les images en contraste de phase (où le contraste dépend de la composition

chimique de l'échantillon). Ces images permettent de recueillir des informations sur la morphologie (taille, forme, aspect de surface) et aussi sur l'état d'agglomération des échantillons étudiés.

La détection des rayons X permet, par l'analyse élémentaire détaillée section II. 3. 1, d'obtenir des informations sur la composition chimique des échantillons.

Pour observer la morphologie et l'état d'agglomération des sédiments étudiés, les échantillons ont été préparés comme indiqué sur la Figure 2-3, suivant le protocole mis au point par Autier et al. (2013). Une suspension à 1 % en volume est préparée en mettant le sédiment dans de l'eau déminéralisée. L'EMS n'a pas été utilisée pour la préparation des échantillons à observer, car des cristaux de sel contenus dans l'EMS interféraient avec la mesure, ils pouvaient être aperçus lors de l'observation au microscope. La suspension est mécaniquement agitée pendant environ 15 minutes. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une goutte d'eau déminéralisée, elle-même déjà placée sur une lame de verre. L'excédent d'eau est enlevé à l'aide d'un papier absorbant de façon à entraîner un gradient de concentration et de taille de particules, tout en minimisant la dispersion des agglomérats. L'observation des micrographies peut se faire sur deux zones : une zone dite « diluée » située au bord de la goutte permettant de caractériser les plus petites particules unitaires ou agglomérats et la zone dite « concentrée » permettant d'observer des particules unitaires ou agglomérées de taille plus importante.

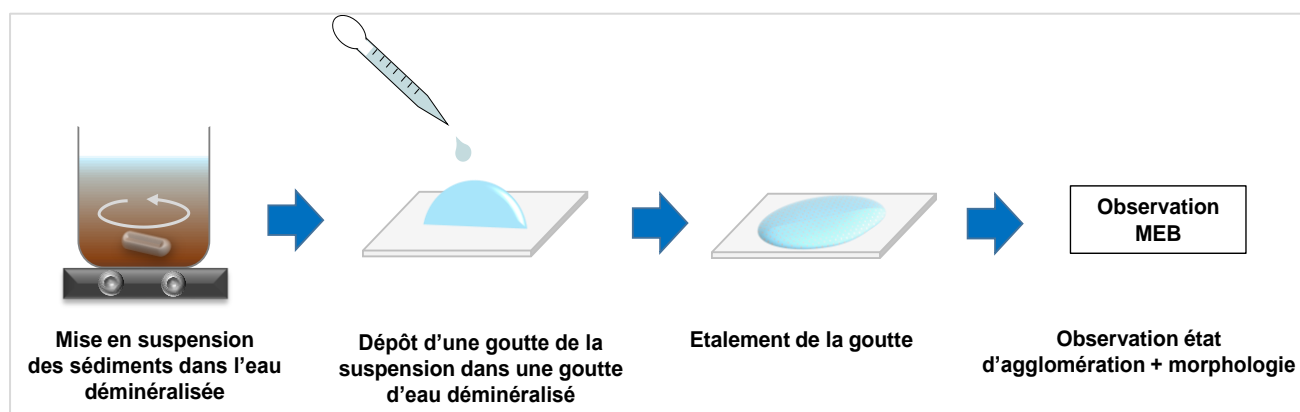


Figure 2-3 : Protocole de préparation des échantillons pour l'observation de la morphologie et état d'agglomération au microscope électronique à balayage (MEB)

II. 2. 2. Détermination de la distribution de taille par granulométrie laser

L'analyse granulométrique permet de mesurer la distribution en taille des matériaux utilisés. L'appareil employé est un granulomètre laser LS13320 (Beckman Coulter), pouvant mesurer des tailles de particules allant de 0,02 à 2000 μm de diamètre.

Les mesures sont basées sur la diffraction d'une lumière monochromatique (750 nm) déviée par les particules en suspension. Les intensités diffractées peuvent ensuite directement être corrélées aux diamètres des particules grâce au modèle optique de diffraction de Fraunhofer. Cette mesure est complétée par un second système de détection en diffusion différentielle d'intensité de polarisation (ou PIDS pour Polarization Intensity Differential Scattering). Le système PIDS permet, en utilisant la théorie de Lorentz-Mie et en connaissant les indices de réfraction spécifiques à chaque matériau et celui du milieu porteur, d'abaisser la limite basse de détection de 400 à 17 nm (la limite haute de la diffraction de Fraunhofer étant de 2 mm). Le Tableau 2-2, regroupe les indices de réfraction qui ont été utilisés.

La sonde à ultrasons présente sur le granulomètre permet d'étudier l'état de dispersion/agglomération des sédiments en suspension.

Tableau 2-2 : Indices de réfraction ($\lambda=589$ nm) utilisés pour cette étude [144]

Matériau	Indice de réfraction	
	Réel	Imaginaire
Milieu porteur (eau)	1,33	-
Quartz	1,55	0,1
Calcite	1.66	0,1
Sédiment	1,57	0,3

II. 2. 3. Détermination de surface spécifique BET

Les surfaces spécifiques BET ont été mesurées à l'aide d'un absorptiomètre multipoint « Tristar II Plus » (Micromeritics) pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25. Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés pendant 24h avec le système de dégazage VacPrep 061 (Micromeritics). Avant la mesure, l'eau pouvant bloquer l'accès à la surface spécifique est éliminée par lyophilisation des sédiments, à l'aide d'un lyophilisateur de type Alpha 1-2 LDplus (CHRIST).

II. 3. Caractérisation de la composition élémentaire et minérale

II. 3. 1. Caractérisation de la composition élémentaire MEB-EDX

Le couplage du MEB (Quanta 200 FEG de la société FEI ; principe décrit section II. 2. 1) avec un détecteur de rayons X par dispersion d'énergie de rayon X (Sonde EDX - Voyager III de Noran) permet de réaliser des analyses semi-quantitatives afin de déterminer les éléments chimiques constituant les échantillons. Les images électroniques ont été prises en mode électrons rétrodiffusés sous un vide poussé, avec une tension d'accélération des électrons de 20 kV.

L'analyse élémentaire à l'aide de la sonde EDX, peut être réalisée sur l'ensemble du sédiment, de manière à connaître la composition élémentaire d'un sédiment dans sa globalité. Elle peut être aussi ciblée sur une particule de sédiment, permettant ainsi de connaître la composition d'une particule spécifique se trouvant dans le sédiment. Ainsi, cette technique a été utilisée pour connaître la composition élémentaire globale des sédiments étudiés, mais aussi d'identifier des constituants des sédiments.

II. 3. 2. Caractérisation minérale par DRX

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les espèces cristallines minérales dans les matériaux étudiés, à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance (Bruker). Il est équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) et fonctionne avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les diffractogrammes ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 5 et 70°. L'exploitation et l'indexation des espèces minérales ont été faites à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus (version 2.2) à partir de la base de données Powder Diffraction File (PDF).

Avant l'analyse, les échantillons sont séchés puis finement broyés manuellement dans un mortier en agate et enfin disposés dans des supports cylindriques en acier permettant leur rotation au cours de l'analyse.

Les analyses minéralogiques semi-quantitatives sur les sédiments bruts et les fractions fines ont été réalisées en utilisant la méthode RIR (Reference Intensity Ratio [145]) pour déterminer les proportions en quartz et calcite. La méthode RIR est basée sur les rapports d'intensité de référence (valeurs RIR) et les facteurs d'échelle déterminés des phases minérales. La calibration a été effectuée avec des mélanges corindon quartz et corindon-calcite.

II. 4. Caractérisation de la matière organique (MO)

La structure moléculaire de la matière organique des sédiments n'étant pas définie précisément, il est impossible d'obtenir sa teneur directement. Deux techniques analytiques ont été utilisées pour l'analyse de la MO : la mesure du carbone organique total (COT) et la pyrolyse-CG/SM. Ce sont des analyses thermiques qui permettent d'identifier et/ou de quantifier des composants d'un échantillon après décomposition thermique.

L'analyse de COT permet de quantifier la matière organique par le carbone organique, tandis que la pyrolyse- CG/SM permet l'analyse qualitativement la matière organique (produits de pyrolyse).

II. 4. 1. Mesure du carbone organique total (COT)

L'analyse est réalisée par un COT-mètre, le Vario TOC-Cube (Elemantar) qui mesure le carbone total (CT), ainsi que le carbone inorganique (CI). La quantité de COT est obtenue en faisant la différence entre le CT et le CI. Ce COT-mètre fonctionne aussi bien pour échantillons liquides que pour des échantillons solides.

Pour la mesure du CT, l'analyse fonctionne sur le principe d'une combustion catalytique avec un catalyseur à base de platine sous flux d'air synthétique. Pour le CI, l'analyse est basée sur le principe d'une attaque acide à l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) à 1 %. Dans les deux cas (CT ou CI) le carbone présent dans l'échantillon est transformé en CO_2 et la détection du CO_2 libéré s'effectue sous forme de gaz. Après refroidissement, séchage, et purification, le CO_2 est mesuré par un détecteur Infra-rouge Non Dispersif. L'intensité de la bande d'absorption de la liaison C=O est mesurée, et l'intégration de ce signal par rapport au temps permet d'obtenir une aire proportionnelle à la concentration de carbone présent dans l'échantillon analysé. Le principe de fonctionnement du COT-mètre par voie liquide est illustré Figure 2-4.

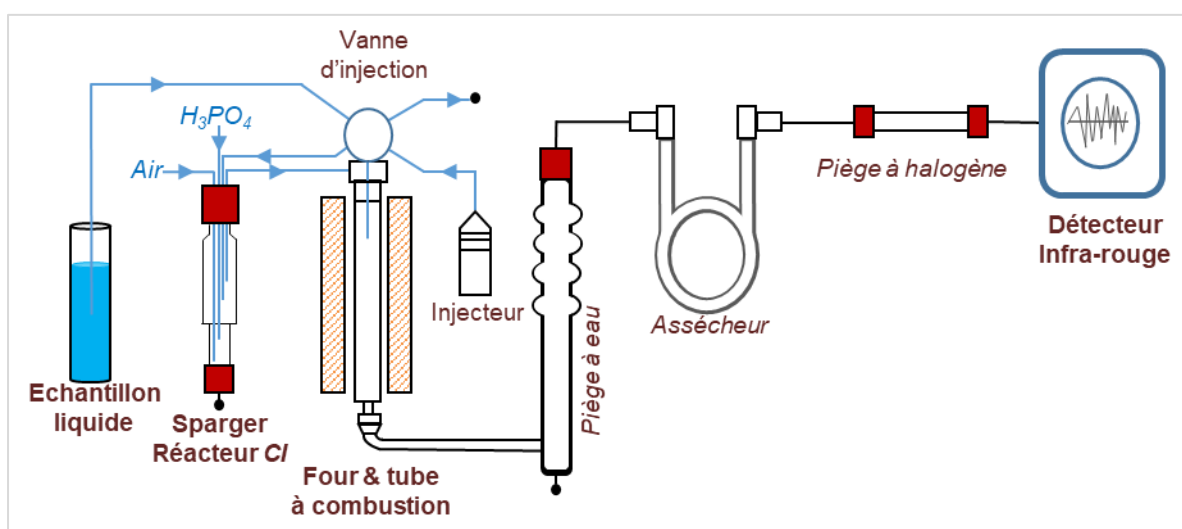


Figure 2-4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur carbone le VarioTOC (Elemantar) en voie liquide.

II. 4. 2. Mesure du COT par voie liquide

La mesure du COT par voie liquide a été utilisée pour la quantification du COT dans les eaux. La température d'analyse par voie liquide est de 850 °C et la pression de 1022 mbar. Le COT-mètre est étalonné à l'aide d'une solution de phtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$). La gamme d'étalonnage est ajustée en fonction de la teneur en COT des échantillons étudiés. Ainsi, différentes gammes d'étalonnage ont été utilisées à des concentrations en carbone comprises entre 0,1 mgC/L à 100

mgC/L. Le seuil de quantification est de 0,1 mgC/L. Pour chaque échantillon analysé, le résultat est la moyenne de quatre mesures avec un coefficient de variation < 20 %.

II. 4. 3. Mesure du COT par voie solide

La mesure du COT par voie solide permet de connaître la proportion en masse de la MO dans le sédiment en analysant le sédiment directement. Avant de procéder à l'analyse de l'échantillon, le CI est éliminé par une attaque acide suivie d'un chauffage (protocole développé par Elementar) afin de mesurer le COT.

Pour la mesure du COT, le sédiment préalablement lyophilisé (5 à 10 mg) est d'abord acidifié avec de l'acide chlorhydrique à 1 %(v) directement dans une nacelle en argent. La quantité d'acide (quelques gouttes) dépend de la réaction chimique observée ; quand il n'y a plus de dégagement gazeux, on estime que la quantité est suffisante. Après acidification, l'acide restant est éliminé par évaporation sur une plaque chauffant à 80 °C, pendant 4 h. La nacelle contenant l'échantillon est ensuite enrobée dans une feuille en étain puis compressée sous forme de pastille à l'aide d'une mini-presse (Elementar). Cette pastille est ensuite placée dans le porte échantillon du COT-mètre, qui l'introduit directement dans le tube de combustion pour être analysée.

La température d'analyse par voie sèche est de 950 °C et la pression de 1022 mbar. Un étalon externe fourni par Elementar (COT = 1,61 % - Référence B2152BN198132 - Certification 134140) est analysé pour chaque série d'analyse. Pour chaque échantillon analysé, le résultat est la moyenne de quatre mesures avec coefficient de variation < 30 %.

II. 4. 4. Analyse de la MO par Pyrolyse (Py-CG-SM)

La Pyrolyse- CG-SM (Py-CG-SM), correspond à un couplage de différentes techniques analytiques. Un système de pyrolyse est couplé à une chromatographie en phase gazeuse (CG), puis à un spectromètre de masse (SM). Ainsi, l'échantillon est d'abord décomposé par pyrolyse, puis les différentes molécules produites sont séparées par chromatographie en phase gazeuse. La détection des espèces formées est ensuite réalisée par le spectromètre de masse.

Pour l'analyse, l'échantillon lyophilisé est placé dans un tube en quartz, avec de la laine de quartz de part et d'autre de l'échantillon (Figure 2-5). Le tube est ensuite introduit dans le pyrolyseur, le Pyroprobe® 5000 (CDS analytical) et balayé ensuite par un courant d'hélium (gaz vecteur) à un débit de 1 mL/min. Les échantillons ont été pyrolysés à des températures comprises entre 200 °C et 900 °C pendant 15 secondes. Cette pyrolyse entraîne une décomposition des composés par rupture des chaînes et une désorption des composés volatils présents. Ces composés sont ensuite transférés par le biais d'une ligne de transfert maintenue à 270 °C, vers une colonne de chromatographie où les

composés issus de la pyrolyse sont séparés en fonction de leur nature chimique. La température du four du CG est initialement maintenue à 70 °C pendant 5 secondes, puis montée jusqu'à 250 °C avec une rampe de 10 °C/min. La colonne utilisée est une colonne VF-5ms (30 m x 25 mm) (Varian). Un split avec un ratio de 1:50 est utilisé au niveau de l'injecteur de la CG. En sortie de colonne les produits de décomposition sont détectés par spectrométrie de masse (SM). L'identification des produits de décomposition a été faite en comparant les spectres de masse obtenus aux spectres de masse de la base de données NIST. L'appareillage de Py-CG-SM utilisé est illustré Figure 2-5.

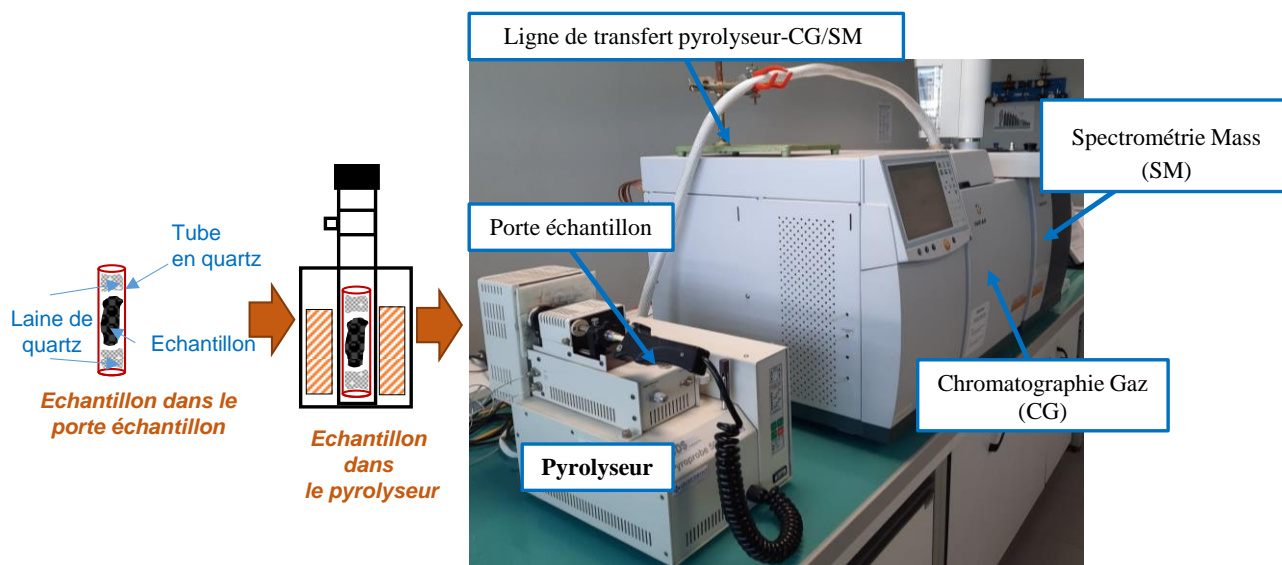


Figure 2-5 : Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (Py-GC-MS)

II. 5. Analyse des HAP par chromatographie (CG-SM)

Les HAP sont généralement présents à l'état de traces dans un mélange complexe en présence d'autres composés. Afin de quantifier avec précision les HAP contenus dans les sédiments, il est essentiel d'éliminer les composés pouvant interférer lors de l'analyse, mais également de séparer efficacement les 16 HAP les uns des autres et de la matrice résiduelle. Ainsi, les HAP ont été identifiés et quantifiés par CG-SM. Les méthodes d'extraction, de purification et d'analyse ont été développées précédemment au CREER (Centre de Recherche et d'Enseignement sur l'Environnement et les Risques de l'Ecole des Mines d'Alès). et ont été appliquées dans le cadre de la thèse. L'analyse des HAP, contenus dans les eaux (interstitielles et de tamisage) et des sédiments a été réalisée par GC-MS. Les analyses ont été effectuées au CREER.

II. 5. 1. Préconcentration des HAP

Les échantillons étudiés contiennent non seulement des HAP mais également d'autres composés ou autres contaminants. Les échantillons nécessitent donc un prétraitement pour éliminer ces interférents et également concentrer les analytes d'intérêt. La précision des analyses dépend en grande partie de l'efficacité et de la robustesse de l'étape de préconcentration. Dans le cadre de notre étude, les HAP se trouvent dans deux types de matrices ; une matrice liquide (les eaux) et une matrice solide (les sédiments). Ainsi, différentes techniques d'extraction ont été employées, pour l'étape de préconcentration des HAP. Les modes opératoires utilisés pour l'extraction et concentration des HAP dans l'eau et les sédiments sont détaillés Figure 2-6. L'analyse des HAP a été adaptée du protocole analytique décrit par Barhoumi et al. (2014).

II. 5. 1. 1 Préconcentration des HAP des sédiments

Les HAP sont extraits des sédiments à l'aide d'un système d'Extraction Accélérée par Solvant, l'ASE (Accelerated Solvent Extraction en anglais). La technique d'ASE utilise des solvants organiques ou aqueux à températures et pressions élevées afin d'extraire des composés d'un échantillon solide ou semi-solide. L'extraction du sédiment par l'ASE Dionex 350 (ThermoFisher) est effectuée selon des conditions résumées dans le Tableau 2-3. Chaque cellule ASE (22 mL) est remplie par 3 g d'extrelut NT® (VWR), environ 5 g de sédiments et 100 µL de la solution « étalon interne » sont ajoutés. La solution d'étalon interne est composée de 6 HAP deutérés (Sigma Aldrich) : acénaphène d10, acénaphylène d8, fluoranthène d10, naphthalène d8, phénanthrène d10. Le contenu de chaque cellule est complété avec du sable de Fontainebleau (VWR). Une cellule témoin est remplie de sable de Fontainebleau avec de l'étalon interne. L'extrait est ensuite mis en contact avec des granulats de cuivre activés 99,5% (Restek) pendant environ 12h afin d'éliminer le soufre présent potentiellement dans les sédiments. Dans les sédiments, le soufre est un interférent majeur qui peut perturber la détection des éléments cibles, il est ainsi nécessaire de l'éliminer des extraits. Le solvant d'extraction est évaporé à l'aide de l'évaporateur Rocket Dionex® (ThermoFisher) pendant 30 min à -10 °C. L'étape d'évaporation est terminée sous flux d'azote si nécessaire. L'extrait est ensuite purifié sur cartouche SPE Strata Florisil (Phenomenex), tel que détaillé Figure 2-6. Enfin, l'échantillon ainsi purifié est évaporé jusqu'à obtention d'un volume de 0,5 ml, puis analysé par CG-SM.

Tableau 2-3 : Conditions expérimentales d'extraction des HAP des sédiments par ASE.

Paramètres	
Pression du système	1500 psi
Température du four	120°C
Délai de réchauffement du four	6 min
Temps statique	5 min

Volume de chasse	60% du volume de la cellule d'extraction
Solvants	Acétone/Hexane (1/1), (v/v)
Purge à l'azote	1 MPa (150 psi) pendant 100s

II. 5. 1. 2 Préconcentration des HAP des eaux

Les HAP sont extraits de l'eau en utilisant l'extraction sur phase solide (SPE). L'extraction se fait sur une rampe de filtration. La procédure d'extraction est détaillée Figure 2-6. Les HAP sont extraits de l'eau à l'aide d'un disque octadecyl (C18) (Empore Disk). Le disque est mis dans de l'éthanol minimum 4 h avant l'extraction. Le conditionnement du disque est réalisé avec 50 mL de méthanol puis 150 mL d'eau MilliQ. L'étalon interne est ajouté dans l'échantillon avant extraction, puis l'extraction est réalisée avec un mélange de dichlorométhane/hexane. Enfin, l'échantillon, est évaporé jusqu'à obtention d'un volume de 0,5 ml, puis analysé par CG-SM.

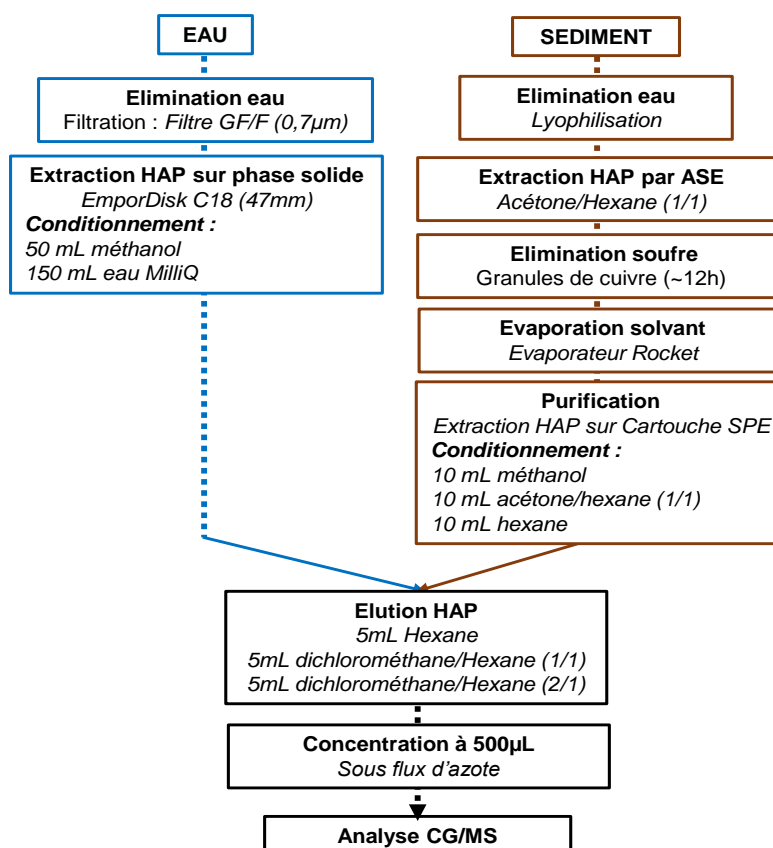


Figure 2-6 : Protocole de préconcentration des HAP contenus dans les eaux et sédiments étudiés avant l'analyse par CG-SM.

II. 5. 2. Analyse par CG-SM

Après l'étape de préconcentration décrite ci-dessus, les HAP contenus dans les extraits ont été quantifiés par CG-SM. Le chromatographe 450-GC est couplé au spectromètre de masse 240-MS

(Varian) (Figure 2-7). Les composés sont séparés par la CG et la détection des composés d'intérêts est faite par la SM. Les spectres de masse obtenus permettent d'identifier les composés à partir de la base de données NIST. Les conditions opératoires sont détaillées après.

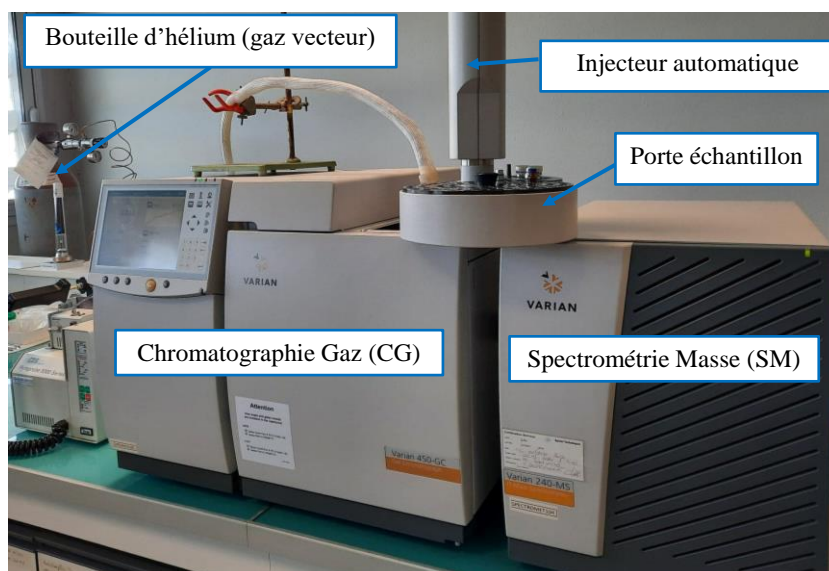


Figure 2-7 : Principe de fonctionnement de la Chromatographie Gaz (CG)/Spectrométrie masse (SM)

II. 5. 2. 1 Conditions expérimentales CG-SM :

- Colonne capillaire DB-5MS UI (Agilent) de 30m x 0,25mm x 0,25 μ m d'épaisseur du film
- Gaz vecteur : Hélium 6,0 à un débit constant de 1ml/min.
- Injecteur PTV 1079 à 300 °C (mode splitless) avec un volume injecté de 1 μ l.
- Programmation de la rampe de température du four GC :

80 °C pendant 2 minutes

200 °C 10 °C/min pendant 5 minutes

240°C 5 °C/min pendant 4 minutes

300 °C 6 °C/min pendant 8 minutes

Temps d'analyse : 49 minutes

- Masse : Mode full scan ; gamme de masses 50 à 500 m/z.

II. 5. 2. 2 Etalonnage et validation de la méthode d'analyse

Un étalonnage externe des HAP, est réalisé à partir d'une solution étalon commerciale « HAP Mix 63 » contenant les 16 HAP d'intérêts à une concentration de 1000 µg/mL. La gamme étalon est réalisée dans dichlorométhane/hexane (1v/1v) pour des concentrations comprises entre 0,1 µg/mL et 40 µg/mL.

La validation du protocole analytique pour la quantification des HAP dans les sédiments (extraction, purification, évaporation et analyse par CG-SM) est réalisée à partir de sédiments certifiés (Sigma Aldrich) : CNS391-50G pour les 16 HAP étudiés. Pour chaque échantillon analysé, le résultat est la moyenne de trois mesures avec un coefficient de variation < 30 %. Le rendement d'extraction a été obtenu, à partir d'un étalonnage interne de 6 HAP deutérés (Sigma Aldrich) : acénaphène d10, acénaphthylène d8, fluoranthène d10, naphthalène d8, phénanthrène d10. Les rendements d'extractions des HAP deutérés obtenus sont compris entre 50 % et 120 %.

III. Etude des interactions matière organique / phases minérales modèles

L'étude des interactions entre les constituants du sédiment (matières organique, minéraux et eau) a été réalisée avec des matériaux modèles. L'utilisation de matériaux modèles permet, en conditions contrôlées, de choisir les paramètres à étudier. Dans cette partie, l'interaction entre différentes phases minérales et la MO a été investiguée, ainsi que l'interaction entre HAP et différents matériaux reproduisant la composition d'un sédiment.

III. 1. Choix et préparation des matériaux et mélanges modèles

Le choix des matériaux modèles a été fait en se basant sur la littérature, mais aussi sur la composition les sédiments du Grau du Roi étudié. Un sédiment étant constitué d'une phase solide (minéraux et matière organique) et d'une phase liquide (eau interstitielle) : le quartz (Qz) et la calcite (Ca) ont été choisis comme phases minérales modèles, l'acide humique de chez Sigma Aldrich (AH) comme phase organique modèle, l'eau de mer synthétique (EMS) et l'eau milliQ (EMQ) comme phases liquides et enfin le pyrène de chez Sigma Aldrich comme HAP modèle.

Le sable de Fontainebleau (quartz) de granulométrie initiale de 200 µm a été broyé et tamisé à sec afin d'obtenir une granulométrie cible de <80 µm. La calcite utilisée, ayant déjà la granulométrie désirée (<80 µm), n'a été ni broyée ni tamisée. L'acide humique, n'a subi aucun prétraitement. Avant l'utilisation des matériaux modèles, ces derniers ont été caractérisés (granulométrie, minéralogie, composition élémentaire, surface spécifique).

La préparation de l'EMS a précédemment été détaillée section I. 2. L'EMQ (18 MΩ cm) a été obtenue à l'aide du système de purification Synergy UV (Millipore).

III. 2. Etude de l'adsorption des acides humiques

Les tests d'adsorption ont été conduits en système batch, selon le mode opératoire illustré Figure 2-8. Ainsi, 400 mL d'une solution d'AH (préparée dans de l'EMS) de concentration initiale connue (50mg/L) sont placés dans une bouteille en verre de 500 mL. Une masse de 40 g de matériau modèle (adsorbant) est ajoutée dans la bouteille et l'ensemble est mis sous agitation. Le ratio liquide sur solide (ratio L/S) a été maintenu à 10 pour tous les échantillons afin que les résultats soient comparables.

A des intervalles de temps prédéfinis (0, 1/2, 1, 2, 4, 7, 11, 23, 32, 47, 58, 72, 97, 221 et 560 heures), l'agitation a été arrêtée. Le pH ainsi que la conductivité de la solution sont mesurés. Un volume de 3 mL est prélevé. Le volume total de solution prélevé est resté inférieur à 10 % du volume initial. La solution prélevée est centrifugée à une vitesse de 5 000 tours/min pendant 5 minutes afin de séparer la solution d'AH de l'adsorbant. Le surnageant est récupéré puis analysé au COT-mètre pour déterminer la concentration en COT du surnageant. Ainsi à l'aide du COT-mètre, l'évolution au cours du temps de la concentration en AH dans le surnageant est connue en mesurant le COT.

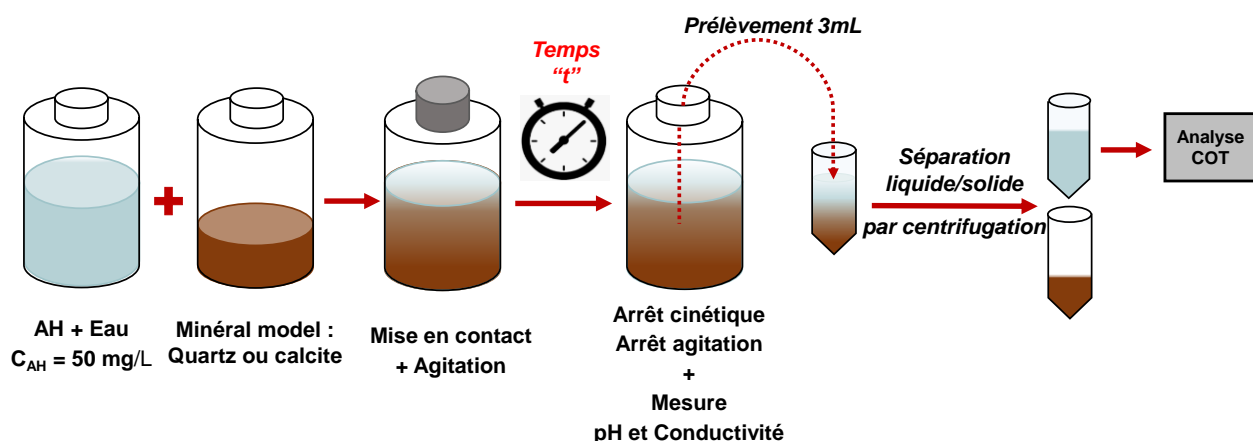


Figure 2-8 : Mode opératoire pour l'étude d'adsorption d'AH sur les minéraux modèles (quartz & calcite).

III. 3. Etude de l'adsorption du pyrène

L'étude de la cinétique d'adsorption du pyrène a été effectuée sur différents mélanges modèles, selon le protocole détaillé dans la Figure 2-8. Des mélanges modulant les sédiments, ont été réalisés avec les matériaux modèles, tel que détaillés dans le Tableau 2-4.

Dans un bocal en verre, 3 g du mélange modèle sont mis en contact avec 10 mL d'EMS dopé par du pyrène. Pour chaque mélange modèle, 5 échantillons correspondant aux 5 temps de mise en contact (10, 24, 48, 72, 96 et 120 heures) ont été préparés dans des bocaux. Les bocaux contenant les échantillons mis en contact sont agités sur une table d'agitation à une vitesse d'environ 200 rpm. L'arrêt de la cinétique s'effectue par arrêt de l'agitation, puis par séparation du surnageant du sédiment, en prélevant la totalité du surnageant obtenu après 1 heure de repos.

Le sédiment obtenu est d'abord lyophilisé puis le pyrène adsorbé est extrait et préconcentrée selon la méthode précédemment décrite section II. 5. 1. 1 et quantifié par CG-SM (cf. II. 5. 2). La concentration du pyrène restant dans l'EMS devait être analysée par HPLC-UV. Cependant, cela n'a pas pu être possible en raison de problèmes analytiques dus à la présence des sels. Les HAP restant dans l'EMS n'ont pas pu être analysés par GC-MS, car il faut de grande quantité d'eau (~100 mL) pour pouvoir effectuer l'extraction des HAP, alors que pour cette expérience on a utilisé un volume de 10 mL.

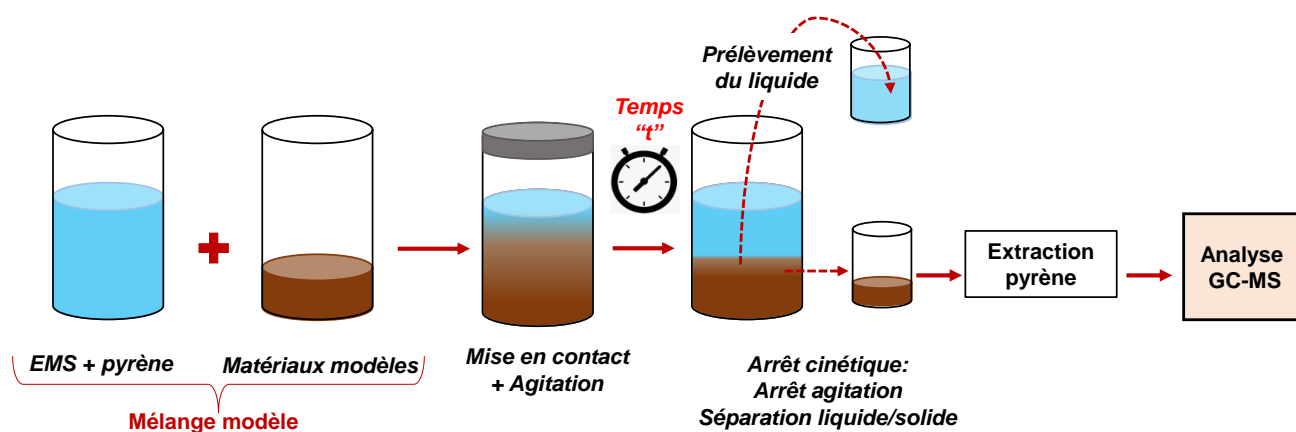


Figure 2-9 : Mode opératoire pour l'étude de l'adsorption du pyrène sur un mélange modèle.

Tableau 2-4 : Composition des matériaux modèles réalisés pour l'étude, reflétant les sédiments réels.

Matériaux modèles	Phase minéral		Phase organique	Phase liquide
	Calcite (Ca)	Quartz (Qz)	Acide Humique (AH)	Eau
Ca	100 %	X	X	Eau de mer synthétique (EMS)
Ca10AH	90 %	X	10 %	
Qz	X	100 %	X	
Qz10AH	X	90 %	10 %	

IV. Remise en suspension et mobilisation de la pollution organique

Des expériences ont été réalisées pour identifier les paramètres pouvant influencer le comportement à la (re)sédimentation des sédiments étudiés. Le comportement à la (re)sédimentation des sédiments a été investigué à l'aide d'un analyseur optique de suspensions, le TurbiscanLAB (Formulation) qui permet d'identifier et de quantifier les phénomènes naissants d'instabilité, tels que la clarification, la sédimentation et l'agglomération/dispersion.

IV. 1. Principe de l'appareil de mesure : le Turbiscan^{LAB®}

L'appareil utilisé pour cette étude est le Turbiscan^{LAB®} (Formulation), dont le principe de fonctionnement est schématisé à la Figure 2-10a. Il est composé d'un module mobile équipé d'une source lumineuse d'une longueur d'onde de 880 nm, d'un détecteur optique en transmission (0° par rapport au faisceau incident) et d'un détecteur en rétrodiffusion (135° par rapport au faisceau incident). Ce module se déplace le long d'une colonne de sédimentation, avec un pas de 40 µm, et effectue, à un intervalle de temps prédéfini, un balayage complet de toute la colonne de sédimentation. L'évolution au cours du temps de l'intensité de la lumière transmise et rétrodiffusée donne des informations sur la migration et/ou changement de taille des particules dans la suspension étudiée. Dans le cadre de notre étude, cet appareil est donc intéressant pour identifier et quantifier les phénomènes susceptibles de se produire au cours de la sédimentation, comme la migration de particules, l'évolution d'un front de sédimentation, la clarification d'un surnageant ainsi que des phénomènes l'agglomération/dispersion qui sont les plus susceptibles de se produire dans les suspensions étudiées.

Les intensités de transmission (T) et de rétrodiffusion (R) sont reliées au diamètre moyen des particules et à la fraction volumique de la suspension par les relations suivantes [147]:

$$\%R \approx \sqrt{\frac{dh}{\lambda^*}} \quad \%T = \exp\left(\frac{-2r}{\lambda}\right) \quad \text{Equation 2-1}$$

$$\text{Avec : } \lambda^* = \frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{\lambda^*}{1-g}$$

λ : longueur d'onde (libre parcours moyen),

λ^* : libre parcours moyen de transport,

dh : épaisseur du détecteur de l'intensité rétrodiffusée,

d : diamètre de particule moyen,

r : rayon de la particule,

Φ : fraction volumique,

g : facteur d'asymétrie,

Q_s : coefficient de diffusion de la lumière.

Les résultats de l'analyse apparaissent sous la forme d'un ensemble de profils de transmission et de rétrodiffusion, représentés Figure 2-10b. Chaque profil représente un balayage de l'ensemble de l'échantillon à un temps donné

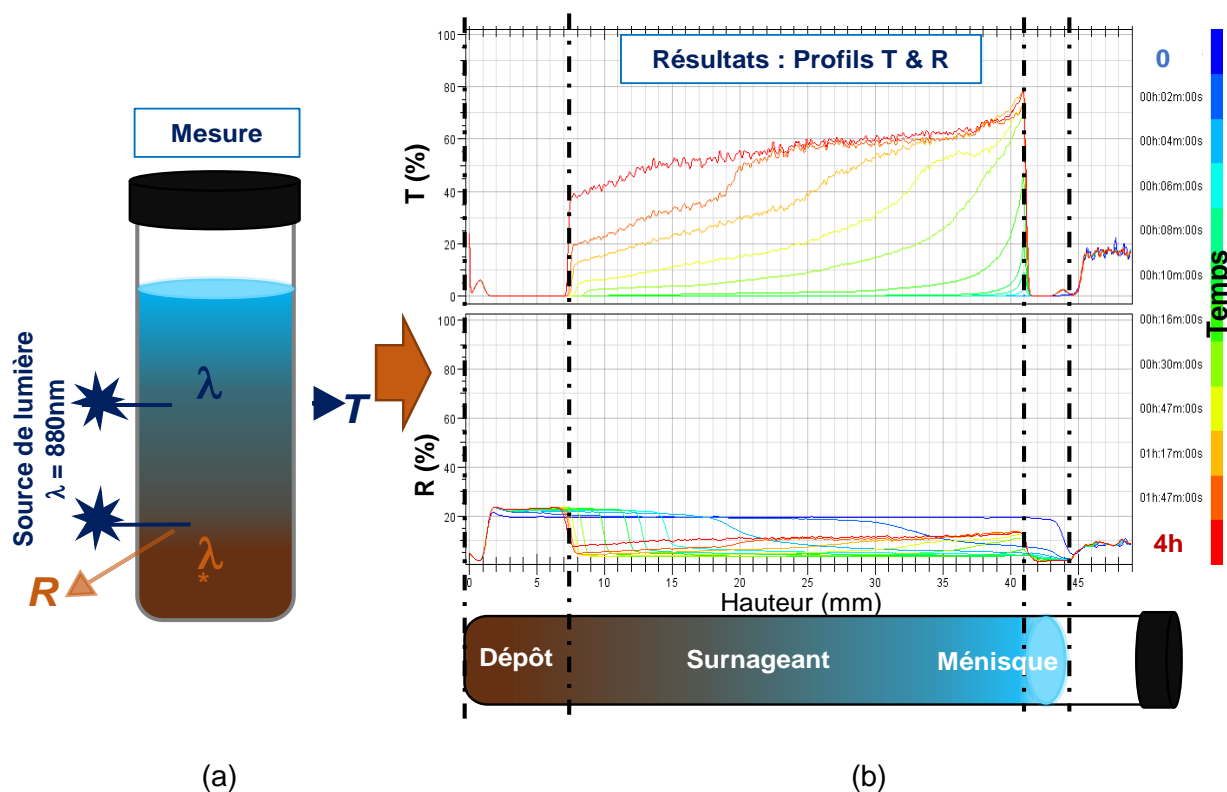


Figure 2-10 : Principe de mesure du Turbiscan^{LAB}® (A) et la superposition des profils de T et R obtenus à différents temps (B)

IV. 2. Protocole expérimental d'étude du comportement à la (re)sédimentation

La Figure 2-11 illustre le mode opératoire utilisé pour l'étude du comportement à la (re)sédimentation. Dans un premier temps, la sédimentation des sédiments bruts et des fractions granulaires a été étudiée afin d'identifier les différents modes de sédimentation, ainsi que leurs caractéristiques. Pour ce faire, des suspensions de sédiments dans l'eau de mer synthétique à une fraction volumique de 2,5 % ont été préparées et leur sédimentation a été suivie à l'aide du TurbiscanLAB. Cette fraction volumique de 2,5 %, correspondant à une concentration en solide de 68 g/L, a été choisie pour être proche des conditions de dragage hydraulique. En effet, selon Anger (2014) lors du dragage hydraulique, la concentration de sédiments remise en suspension est de 100 g/L. Pour chaque

suspension, 20 ml ont été placés dans la cellule d'analyse du TurbiscanLAB® et les phénomènes de sédimentation ont été analysés à température ambiante (25 °C) pendant 5 h à 24 h (selon les suspensions).

Dans un second temps, une simulation de la remise en suspension qui se produit lors du dragage, a été réalisée à l'échelle du laboratoire. Effectivement, une remise en suspension des sédiments a été induite par agitation mécanique (500 tr/min) directement dans la cellule d'analyse pendant 5 minutes à l'aide d'une pale comme le montre la Figure 2-11. La cellule a ensuite été immédiatement placée dans le Turbiscan LAB pour suivre le processus de sédimentation (nommé « Resédimentation » pour faire la différence avec la première étape de sédimentation). Pour cette expérience, l'influence des paramètres tels que la granulométrie, la fraction volumique et la force ionique sur le processus de resédimentation a été étudiée en faisant varier ces paramètres. Lors de l'étude de l'influence de la granulométrie sur la resédimentation, l'évolution de la distribution en taille des particules en suspension a aussi été mesurée au cours du temps, à l'aide du granulomètre laser. Pour chaque sédiment étudié, cinq suspensions ont donc été préparées, pour la détermination de la distribution de taille de particules en suspension au cours de la resédimentation. Ainsi, 6 mL de chaque suspension représentant un temps de sédimentation différent (soit 0, 2, 4, 6 et 20 minutes), ont été prélevées puis analysées au granulomètre laser dans l'EMS (comme indiqué Figure 2-11). Le prélèvement des prises d'essai pour la détermination de la granulométrie du surnageant ont été effectuée à 50 % de la hauteur de colonne (en faisant attention de ne pas toucher le dépôt) dans chaque tube afin que les résultats soient comparables.

Il faut noter que toute l'étude du comportement à la (re)sédimentation a été faite à la concentration de 68 g/L ($\Phi_v = 2,5 \%$), excepter pour l'étude de l'influence de la fraction volumique dans laquelle la concentration de 250 g/L ($\Phi_v = 8,5 \%$) a aussi été utilisée. Cette concentration de 250 g/L correspond aux conditions de dragage mécanique [109].

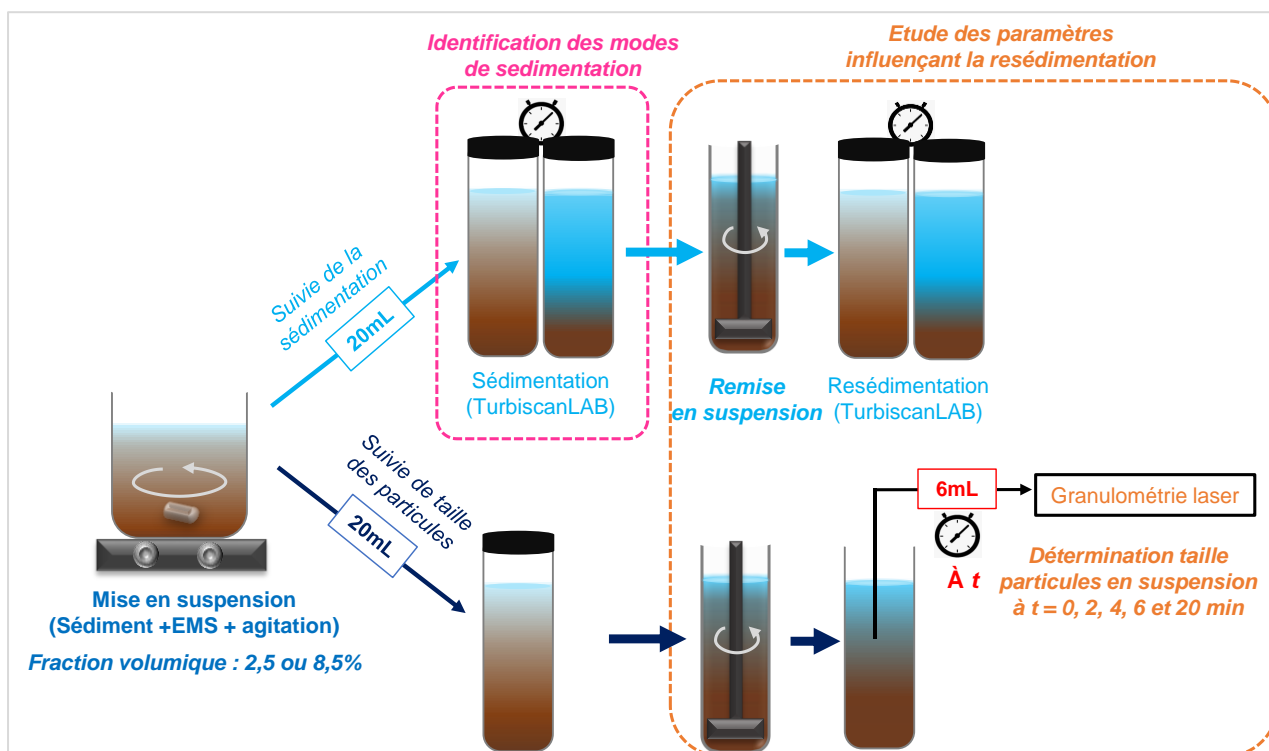


Figure 2-11 : Schéma du mode opératoire utilisé pour l'étude de la (re)sédimentation.

V. Récapitulatif des méthodes de caractérisation utilisées

Différentes techniques d'analyse regroupées dans le Tableau 2-5 ont permis de déterminer les propriétés physico-chimiques, les caractéristiques granulaires (dimension, forme, surface), la composition chimique (minéralogique, matière organique : COT, polluants organiques : HAP) et d'investiguer le comportement à la sédimentation des matériaux étudiés. Selon le type d'échantillons à analyser et la méthode d'analyse, des préparations/prétraitements (broyage, lyophilisation, extraction par solvant, séchage) ont été effectués avant de procéder aux analyses. Ces techniques analytiques ont aussi été utilisées pour la caractérisation des sédiments réels, issus du port du Grau du Roi mais aussi pour la caractérisation des matériaux modèles.

Tableau 2-5 : Différentes techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des sédiments du Grau du Roi.

*Microscope Electronique à Balayage (MEB), MEB couplé à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDX), Brunauer Emmett et Teller (BET), Diffractomètre à rayons x (DRX), Carbone Organique Total (COT), Chromatographie Gaz couplée à la Spectrométrie de Masse (CG-SM), Pyrolyse-CG-SM (Py-CG-SM) et Hydrocarbure Aromatiques Polycyclique (HAP) et l'extraction en phase solide (Solid-Phase Extraction, ou SPE).

Type de caractérisation	Technique d'analyse	But de l'analyse	Préparation et Prétraitement des échantillons
	Pycnomètre	Détermination de la densité	Lyophilisation
Caractérisation granulaire	MEB	Observation de la morphologie et taille	Séchage
	Granulométrie laser	Distribution de la taille des particules	Mise en suspension
	Analyseur surface BET	Détermination de la surface spécifique par la théorie BET	Lyophilisation
Caractérisation chimique	DRX	Détermination de la composition en minéraux des sédiments	Séchage + Broyage
	MEB-EDX	Détermination de la composition élémentaire	Séchage
	COT-mètre (Voie solide)	Détermination de la quantité de la matière organique en mesurant COT de la phase solide du sédiment	Lyophilisation + élimination du carbone inorganique avec l'acide chlorhydrique
	COT-mètre (Voie liquide)	Détermination de la quantité de la matière organique en mesurant COT de la phase liquide	x
	CG-SM	Détection et quantification des HAP dans les sédiments et eaux interstitielles	Extraction des HAP par ASE + SPE
	Py-CG-SM	Etude de la structure chimique de la matière organique sédimentaire	Lyophilisation
Etude de la sédimentation	TurbiscanLab	Etude du comportement de sédimentation des sédiments	Mise en suspension

Chapitre 3 : Caractérisation des sédiments réels

I. Introduction

Dans la littérature, de nombreuses études décrivent les caractéristiques physiques et chimiques des sédiments marins. Ces études mettent en évidence la complexité des sédiments marins, d'une part à cause de ses différents constituants (organique, minéral, polluants...), et d'autre part, à cause des interactions chimiques et physico-chimiques qui peuvent se produire entre ces constituants, mais aussi entre les constituants et le milieu environnant. Ces interactions qui se font par des mécanismes d'agglomération/dispersion, de sorption/désorption et de précipitation/dissolution, peuvent jouer un rôle important dans la mobilisation des HAP en cas de perturbation du milieu tel que le dragage. La caractérisation et la bonne connaissance du sédiment, sont donc indispensables à l'évaluation des modifications s'opérant sur la matrice sédimentaire lors du dragage et de l'impact sur le milieu environnant.

Ce chapitre est donc consacré à la description des principales caractéristiques physiques et chimiques des sédiments, effectuée par une approche de caractérisation physico-chimique et morpho-granulaire. Il vise à enrichir les connaissances déjà existantes sur les sédiments marins portuaires et surtout il servira de socle pour l'étude du comportement à la sédimentation (Chapitre 4) et de l'étude sur des interactions entre constituant du sédiment sur des matériaux modèles (Chapitre 4).

Les sédiments du Port du Grau du Roi ont été caractérisés en considérant l'ensemble des populations granulaires (sédiment brut), mais aussi différentes fractions granulométriques obtenues par tamisage humide. Le niveau de contamination par les HAP ainsi que leur répartition spatiale sur les différentes zones du port du Grau du Roi ont été étudiés en analysant les sédiments.

II. Caractérisation granulaire

La taille et la surface spécifique sont considérées comme étant parmi les principales caractéristiques granulaires pouvant avoir une influence sur des mécanismes interparticulaires tels que l'agglomération/dispersion [6], [92], [97], [102], [122], [148].

II. 1. Sédiment brut

L'observation des sédiments bruts au MEB Figure 3-1, révèle la diversité en taille des particules de sédiments étudiés, qui semble varier de dimensions submicroniques à quelques centaines de microns. Les grains ont une forme classique de particules fragmentées. Ils ont une surface lisse ou rugueuse. Pour tous les échantillons, il existe une diversité morphologique des particules sédimentaires, comprenant des particules sphériques, granulaires et plaquettaires. Par ailleurs, différents types d'agglomérats/agrégats sont observés notamment, des particules colloïdales ($\sim 1 \mu\text{m}$) agglomérées/agrégées à la surface des supracolloïdes ($1\text{-}100 \mu\text{m}$) et des agglomérats/agrégats de supracolloïdes (Figure 3-1 B1 et Figure 3-1 C1).

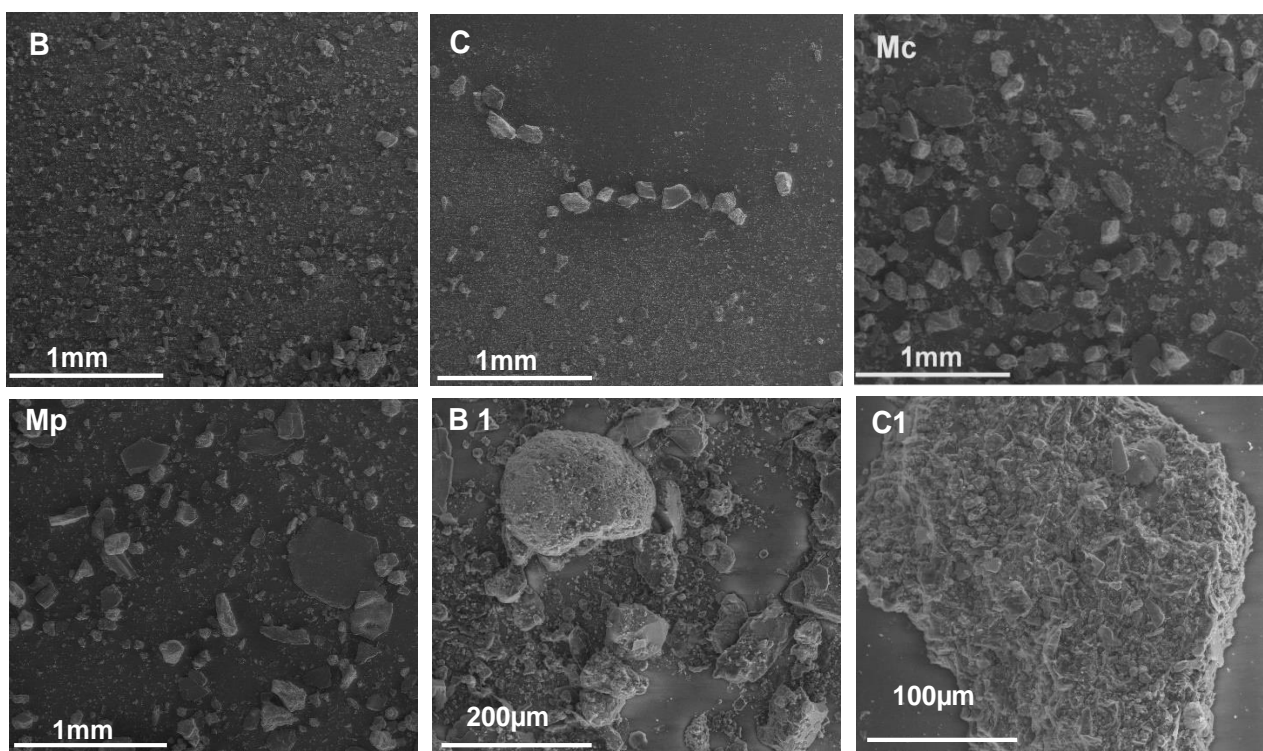


Figure 3-1 : Micrographies MEB des sédiments bruts montrant une vue générale des sédiments du bassin, chenal, mer chenal et mer plage (respectivement : B, C, Mc et Mp) ; agrégats/agglomérats (B1 et C1).

Les images MEB donnent un premier aperçu de la granulométrie des sédiments étudiés. La détermination de la distribution en taille, ainsi que la mesure de la surface spécifique BET des sédiments quant à eux permettent d'obtenir des informations quantitatives.

L'analyse de la distribution en tailles des sédiments par granulométrie laser est effectuée dans de l'eau de mer synthétique. Les distributions granulométriques obtenues permettent de définir la répartition des particules sédimentaires inférieures à 2 mm selon la classification du Guide Technique

de Réalisation des Remblais et couches [44] : argile (<2 μm), limon (2 à 63 μm) et sable (63 à 2000 μm) [44]. La classification d'Udden-Wenworth couramment utilisée en géologie, considère que la limite entre argile et limon est à 4 μm selon la classification [46], [47]. Cependant dans les nombreuses études sur les sédiments marins (surtout dans le contexte du dragage) la classification du GTR [44] s'est révélée être la plus utilisée [27], [45]. Cette étude étant effectuée dans un contexte global de dragage et afin de pouvoir comparer les résultats à ceux de la littérature, la classification du GTR est adoptée.

Les distributions en taille des sédiments sont comparées, à l'aide d'un diagramme ternaire, permettant de présenter les données de manière simple. Dans cette étude, le triangle des textures de l'USDA [48] est utilisé. Sur ce triangle, sont reportées les proportions d'argile, de limon et de sable contenus dans le sédiment. Dans la littérature, cette classification nécessite généralement un protocole assez long pour la préparation de l'échantillon, afin de disperser les particules comme l'utilisation d'agent chimique [149], [150] et ainsi de mesurer la taille réelle (et non pas les possibles agglomérats présents). Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser les distributions granulométriques obtenues par granulométrie laser sans passer par l'étape de dispersion des particules sédimentaires [25], [123]. Il est possible de s'affranchir de cette étape de dispersion, cependant il faut garder en mémoire que des agglomérats peuvent être présents et être mesurés comme étant des particules grossières.

Les courbes de distribution en taille, obtenues pour les sédiments bruts du Grau du Roi sont reportées sur la Figure 3-2. Les aires sous les distributions granulométriques correspondant aux argiles, limon et sable ont été déterminées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-1, puis reportés dans le triangle de classification illustré sur la Figure 3-3. D'autres caractéristiques des sédiments tels que la teneur en eau et la surface spécifique BET sont aussi présentées dans le Tableau 3-1. Les résultats montrent que les sédiments du Port Grau du Roi contiennent principalement du sable (41-83 %) et du limon (15-56 %) mais très peu d'argile (2-3 %). Ces teneurs sont en accord avec les teneurs moyennes des sédiments marins français dont les valeurs sont détaillées dans le Tableau 3-2.

Les surfaces spécifiques BET des sédiments du bassin et du chenal (3,8 et 4,0 m^2/g) sont deux fois supérieures à celles de la mer plage et mer chenal (2,2 et 2,3 m^2/g), ce qui confirme bien que les sédiments du bassin et du chenal contiennent plus de particules fines que ceux de la mer.

Selon la classification dans le triangle (Figure 3-3), les sédiments de la mer (Mc et Mp) ont la même texture qualifiée de sable loameux, ceux du chenal sont des loams sableux et enfin ceux du bassin sont des limons loams.

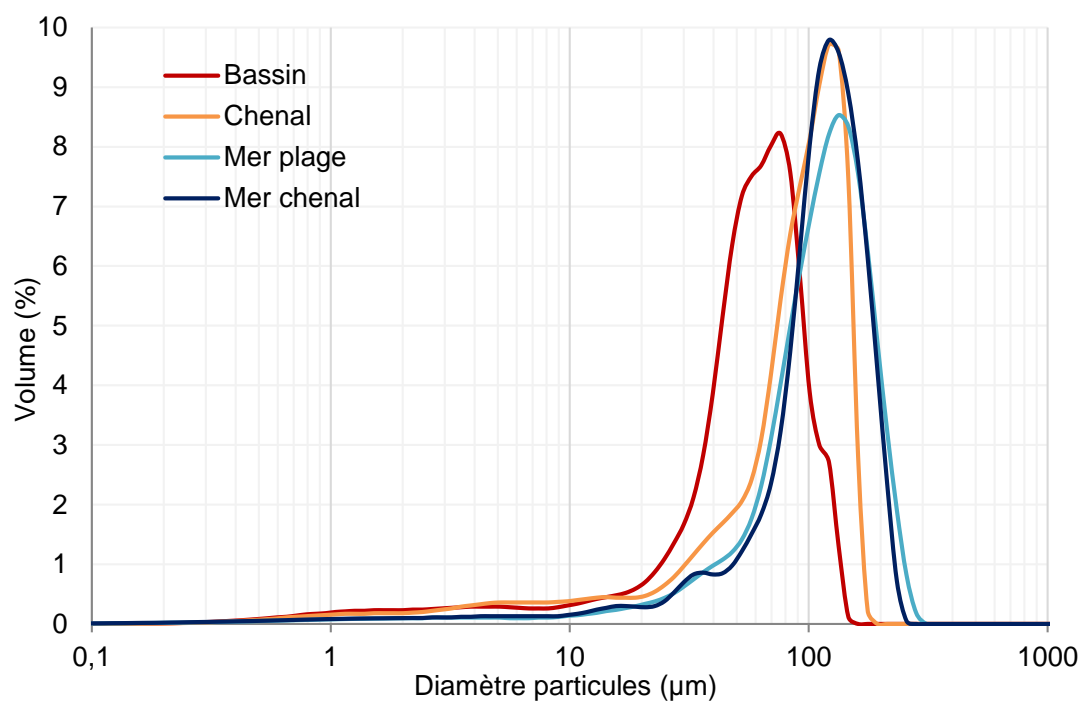


Figure 3-2 : Distributions granulométriques des sédiments bruts


Tableau 3-1 : Teneurs en argile, limon et sable, surfaces spécifiques BET et teneurs en eau des sédiments bruts du port du Grau du Roi.

	Argile (%) ($< 2 \mu\text{m}$)	Limon (%) ($2-63 \mu\text{m}$)	Sable (%) ($63-2000 \mu\text{m}$)	Surface BET (m^2/g)
Bassin	3	56	41	3,8
Chenal	3	27	71	4,0
Mer chenal	2	15	83	2,3
Mer plage	2	16	82	2,2

Tableau 3-2 : Statistiques des teneurs en argile, limon et sable des sédiments marins français [27].

	Argile (%) ($< 2 \mu\text{m}$)	Limon (%) ($2-63 \mu\text{m}$)	Sable (%) ($63-2000 \mu\text{m}$)
Nombre de données	710	710	710
Moyenne	8	60	32
Médiane	6	63	28
Minimum	0	0	0
Maximum	52	91	100

➤ Zone de prélèvement

-  Bassin (B)
-  Chenal (C)
-  Mer chenal (Mc)
-  Mer plage (Mp)

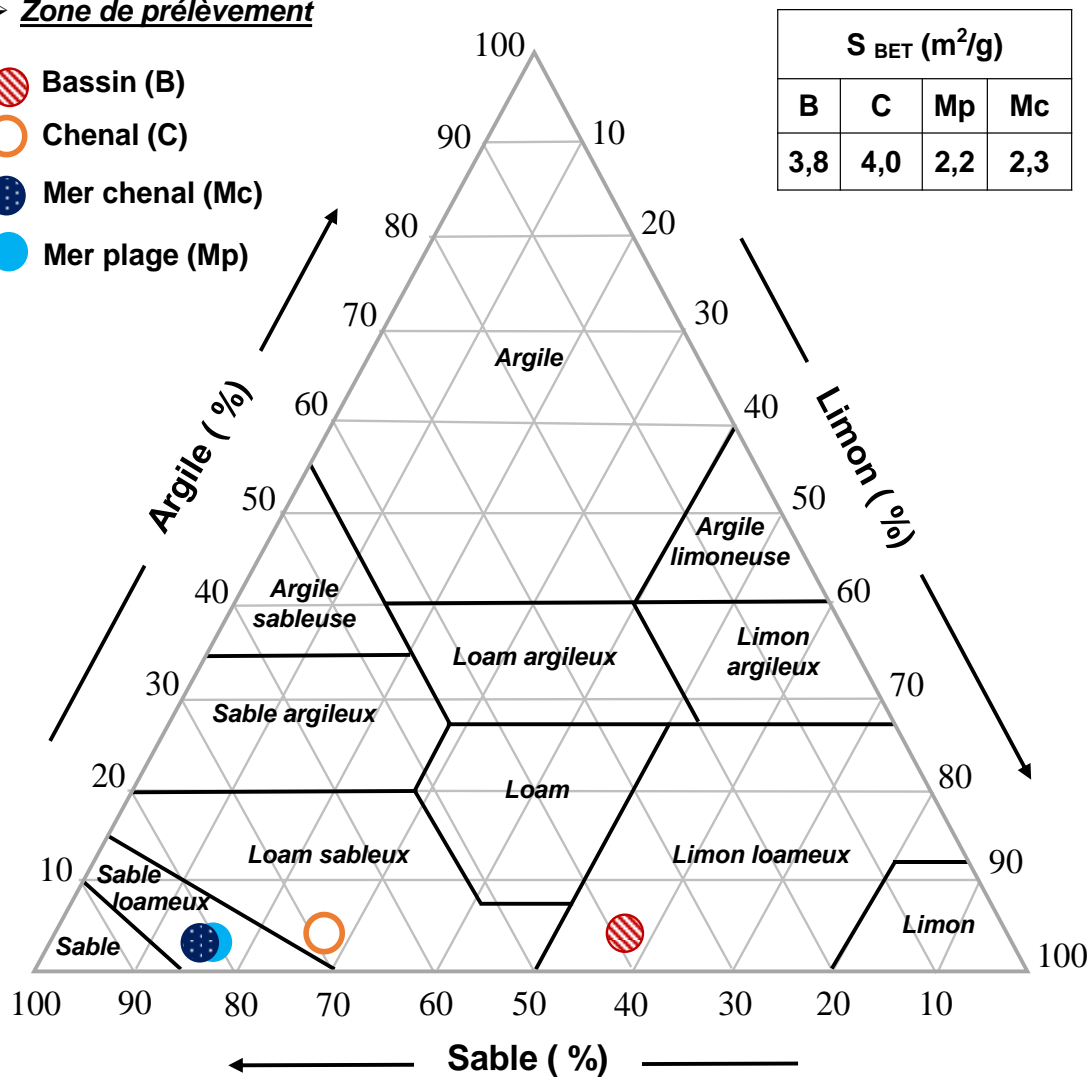


Figure 3-3 : Représentation des sédiments bruts dans le triangle des textures de l'USDA et la surface spécifique BET des sédiments.

L'observation au MEB, la distribution de taille ainsi que la surface spécifique BET ont mis en évidence les caractéristiques granulaires des sédiments étudiés. Elles permettent de préciser la spécificité des sédiments des différentes zones du port que l'on peut classer comme suit :

- les sédiments de la mer du côté chenal (Mc) et de la mer du côté plage (Mp) sont majoritairement sableux (83 et 83 %) avec une faible surface spécifique (2,2 et 2,3 m²/g) ;
- les sédiments du chenal (C) et du bassin (B) contiennent plus de limon (27 et 56 %) et ont une plus grande surface spécifique (3,8 et 4,0 m²/g).

Les différences entre les granulométries des sédiments, peuvent être expliquées par leur localisation dans le port. Pour les sédiments d'origine marine, la variabilité des teneurs en argile, limon et sable

peut provenir de différences entre les bassins versants et des conditions hydrodynamiques, les particules les plus fines étant plus facilement transportées que les particules sableuses [24]. La zone du Golfe du Lion étant semi-ouverte, l'hydrodynamique locale, favorise l'apport de particules fines [151], [152]. Cela pourrait expliquer le fait que c'est dans la zone du bassin qu'on retrouve le plus de particules fines et que plus on va vers la mer, plus on augmente en taux de particules sableuses. Le bassin et le chenal étant des zones encore peu ouvertes, les zones de la mer chenal et mer plage étant plus ouvertes, l'hydrodynamique y est donc différente.

La granulométrie laser s'avère être une technique « facile » à mettre en œuvre pour appréhender les caractéristiques granulaires des sédiments marins et leur classification. Cependant, on peut noter que la technique, telle qu'elle a été employée ici, ne s'affranchit pas complètement de l'agglomération des particules qui doit être prise en considération. On peut aussi noter sa complémentarité avec l'analyse par MEB et la détermination de la surface spécifique BET, permettant une caractérisation granulométrique des sédiments plus précise.

En conclusion, les sédiments étudiés constituent une population particulière riche et variée. Les observations microscopiques révèlent également des interactions entre les particules mise en évidence par la présence d'agglomérat/agrégat. Les phénomènes d'agglomération pouvant influencer le comportement global des sédiments [18], [119], [123], [124], il est donc possible qu'ils aient un impact sur les résultats concernant, par exemple, le fractionnement et la caractérisation des fractions granulométriques ainsi que le comportement à la sédimentation.

II. 2. Fractions granulaires

Les sédiments bruts prélevés dans les zones du port du Grau du Roi ont été fractionnés par tamisage humide en différentes fractions granulaires : la fraction grossière (80-1000 μm), la fraction intermédiaire (40-80 μm) et la fraction fine (<40 μm). Comme pour les sédiments bruts, leurs caractéristiques granulaires (distribution en taille, morphologie, surface spécifique) ont été étudiées. Effectivement, les fractions granulaires sont incontournables pour cette étude car elles vont permettre de déterminer la distribution de la matière organique et de la pollution dans le sédiment.

Les distributions en taille des particules des fractions obtenues après tamisage humide sont illustrées sur la Figure 3-4. Comme cela a été effectué précédemment pour les sédiments bruts, les fractions granulaires ont aussi été reportées dans le diagramme ternaire (Figure 3-5). Les fractions grossières et intermédiaires, ont à peu près les mêmes teneurs que les sédiments bruts, elles sont majoritairement composées de sable et de limon. Les fractions fines se distinguent des autres car elles ne contiennent pas de sable et ont de plus forte teneur en argile de 11 à 22 %. La forte teneur

en argile des fractions fines, conduit à une augmentation de la surface spécifique BET. En effet, les fractions fines ont des surfaces spécifiques comprises entre 10,0 et 12,6 m²/g. Quant aux fractions grossières et intermédiaires, leurs surfaces spécifiques restent proches de celles des sédiments bruts, elles varient entre 2,6 à 3,3 m²/g pour les fractions intermédiaires et 1,9 à 3,4 m²/g pour les fractions plus grossières, contre 2,2 à 3,8 m²/g pour les sédiments bruts.

Les échantillons de sédiments issus du port du Grau du Roi, ainsi que leurs fractions granulaires obtenues après tamisage humide, offrent une grande diversité granulaire. En se basant sur les paramètres granulaires, les sédiments ainsi que leurs fractions peuvent être classés dans deux groupes selon leurs paramètres granulaires :

- Les sédiments limoneux et riches en argiles (9-22 %) et qui ont une grande surface spécifique (>10m²/g) : toutes les fractions fines.
- Les sédiments sableux et limoneux, dont la surface spécifique BET est inférieure à 4 m²/g : les sédiments bruts, fractions intermédiaires et grossières.

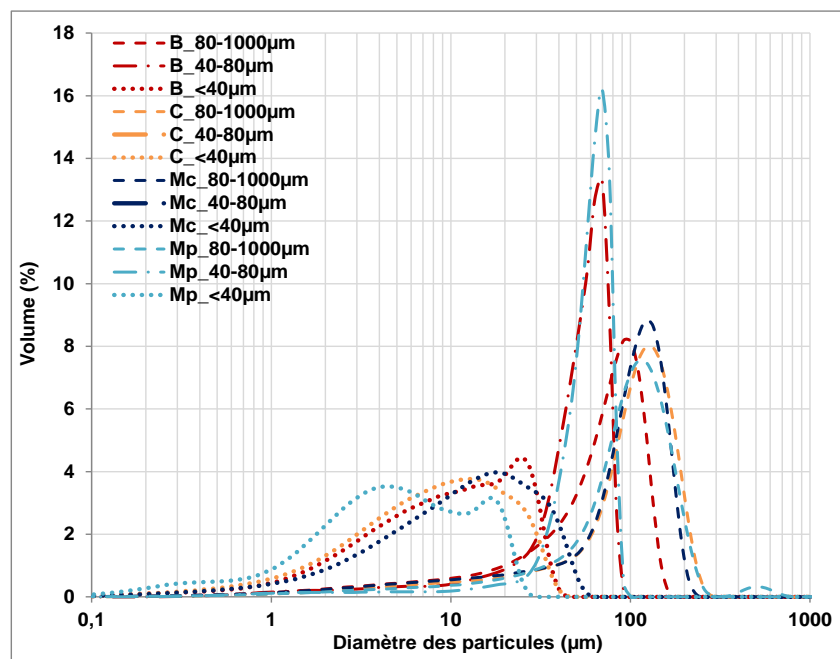






Figure 3-4 : Distribution en tailles des différentes fractions granulométriques des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) obtenues après tamisage.

➤ Zone de prélèvement

-  Bassin (B)
-  Chenal (C)
-  Mer chenal (Mc)
-  Mer plage (Mp)

➤ Fractions

-  Brut
-  80-1000µm
-  40-80µm
-  < 40µm

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)			
	B	C	Mc	Mp
Brut	3,8	4,0	2,3	2,2
80-1000 µm	2,0	1,9	3,4	2,0
40-80 µm	3,3	3,3	x	2,6
<40 µm	10,0	11,6	12,6	11,0

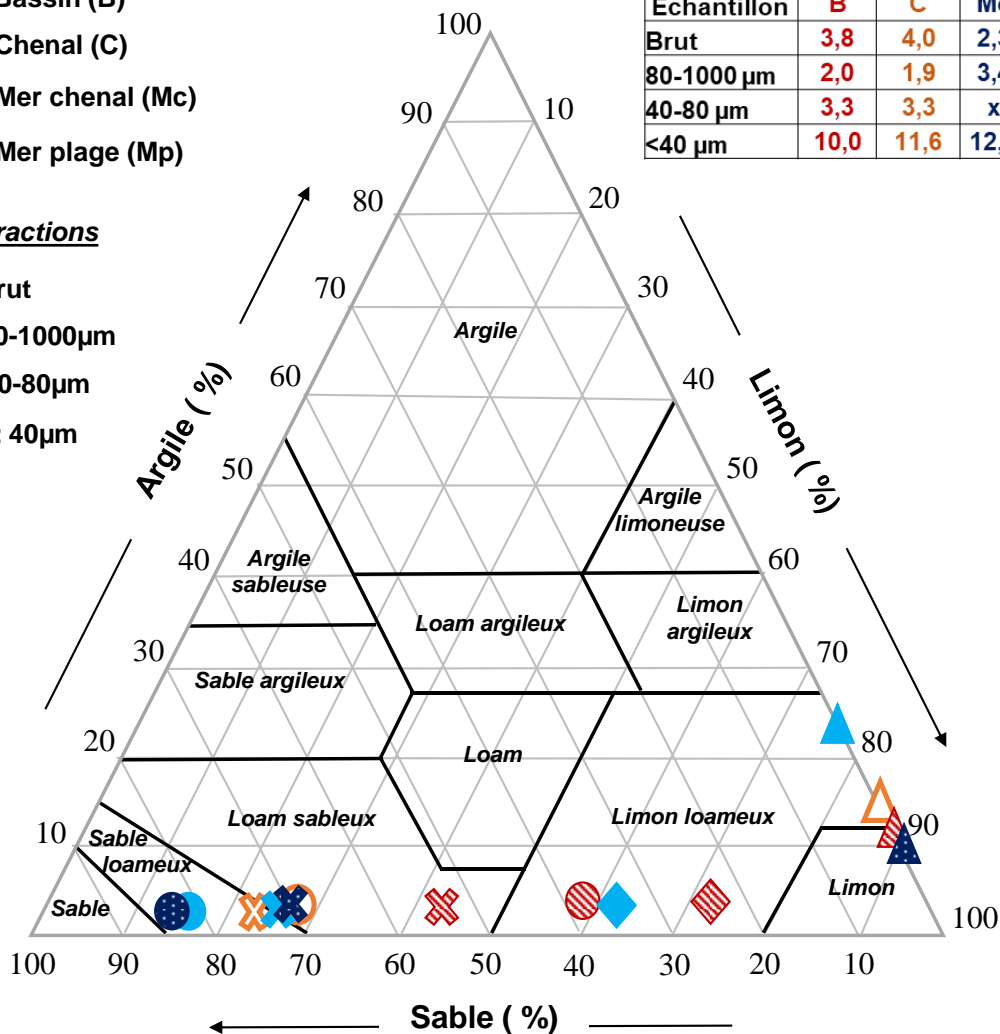


Figure 3-5 : Représentation des fractions granulaires dans le triangle des textures de l'USDA et leurs surfaces spécifiques BET.

Le fractionnement a permis d'obtenir des fractions ayant des paramètres granulaires différents de ceux des sédiments bruts, surtout pour les fractions fines. Cependant, le fractionnement n'est pas parfait, car les fractions grossières et intermédiaires, semblent encore contenir de fines particules (< 40 µm). Cela se traduit par une traînée des distributions granulométriques dans la zone des particules fines (Figure 3-4). La proportion de particules inférieures à 40 µm dans les différentes fractions granulaires obtenues après le fractionnement est présentée sur la Figure 3-6. Les mêmes observations sont faites à partir des micrographies MEB présentées sur la Figure 3-7, où l'on observe des particules de toutes tailles et notamment la présence importante de particules microniques et submicroniques, seules ou agglomérées sur des supracolloïdes. La présence de ses fines particules dans les fractions grossières et intermédiaires, peut avoir un impact dans la suite de l'étude. Un

polluant adsorbé sur une particule de sédiment fine pourrait, par exemple, être localisé dans la fraction grossière.

Les fractions granulaires obtenues après tamisage des sédiments bruts, présentent des caractéristiques granulaires (texture, taille, surface spécifique) différentes de celles des sédiments bruts. Cette diversité de paramètres granulaires permettra de suivre l'impact de la granulométrie sur la composition chimique des sédiments (MO/COT, HAP, minéraux).

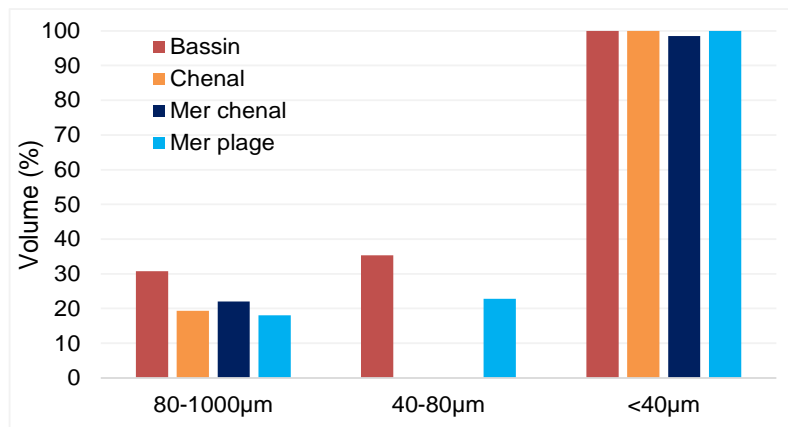


Figure 3-6 : Diagramme des proportions de particules inférieures à 40 µm des différentes fractions obtenues après tamisage par voie humide.

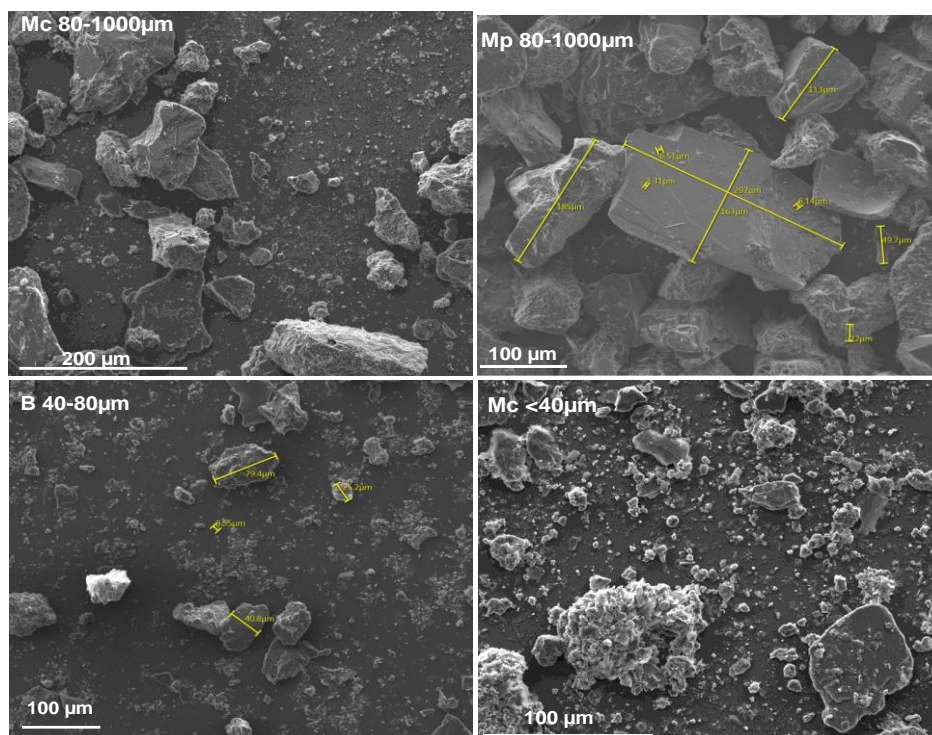


Figure 3-7 : Micrographies MEB de quelques fractions granulaires montrant les particules de sédiments du bassin (B), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

III. Composition minérale et élémentaire

III. 1. Composition élémentaire

La composition élémentaire a été déterminée par MEB-EDX dans le sédiment brut et la fraction fine. Les compositions obtenues sont détaillées sur la Figure 3-8 pour les sédiments bruts et sur la Figure 3-9 pour les fractions fines. Tous les sédiments étudiés semblent avoir la même composition élémentaire. Ils sont principalement composés d'oxygène (O), silice (Si), calcium (Ca), carbone (C), aluminium (Al), fer (Fe) et de petites quantités de : potassium (K), magnésium (Mg), sodium (Na), chlore (Cl) et de soufre (S). Cependant, il faut noter que les sédiments de la mer (Mc et Mp) ont entre 2 à 3 fois plus de sodium et de chlore que les autres sédiments. Cette forte teneur en Na et Cl, pourrait être due à une plus forte salinité du côté de la mer par rapport au bassin et au chenal.

Il semble ne pas y avoir de différence de composition élémentaire quelle que soit la zone de provenance des sédiments. Il n'y a pas de différence de composition non plus entre le sédiment brut et la fraction fine.

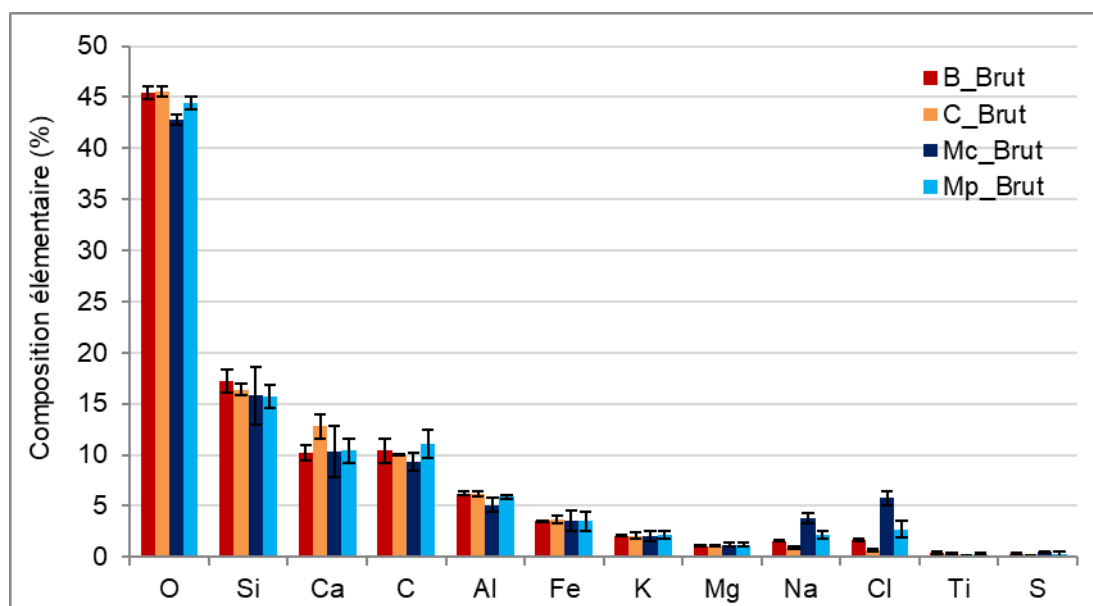


Figure 3-8 : Composition élémentaire des sédiments bruts du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

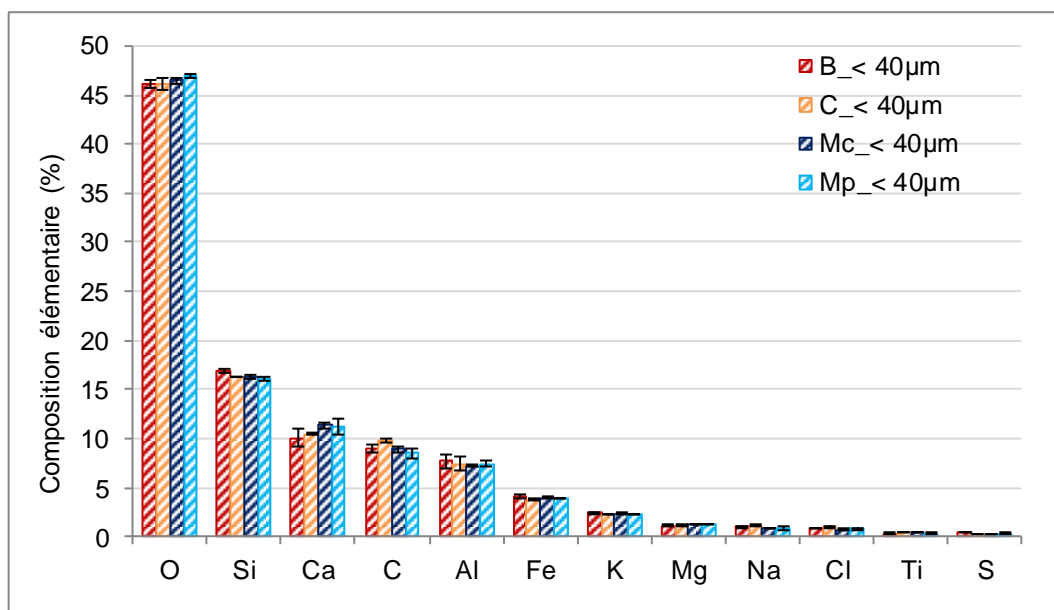


Figure 3-9 : Composition élémentaire des fractions fines (<40µm) des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

III. 2. Composition minérale

Les analyses en DRX ont été effectuées sur les sédiments bruts ainsi que sur les fractions granulaires pour les quatre sédiments étudiés afin d'identifier les différentes phases minérales présentes. Les diffractogrammes obtenus sont illustrés Figure 3-10. Seuls les diffractogrammes des sédiments bruts sont présentés car, les mêmes résultats ont été obtenus pour les fractions granulaires. Les données, telles que la formule chimique et la densité théorique des phases minérales identifiées sont également présentées sur la Figure 3-10. Les diffractogrammes montrent que la composition minérale des sédiments issus des différentes zones du port du Grau du Roi est la même. Ils sont principalement composés de quartz et de calcite ainsi que de clinocllore, albite et muscovite (Figure 3-10). D'après les analyses élémentaires (cf. section III), l'oxygène, la silice, le calcium et le carbone sont les constituants majoritaires des sédiments bruts. Ces éléments étant les constituants du quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO_3), cela démontre que le quartz et la calcite sont bien les phases majoritaires.

Les densités des sédiments du Grau du Roi, peuvent également être comparées aux densités théoriques des phases minérales identifiées. Les sédiments du bassin, chenal et de la mer à la sortie du chenal ont tous la même densité ($2,71 \text{ g/cm}^3$), tandis que ceux de la mer plage ont une densité légèrement différente de $2,61 \text{ g/cm}^3$. Ces densités sont proches des densités théoriques des différentes phases minérales identifiées : silice ($2,65 \text{ g/cm}^3$), calcite ($2,71 \text{ g/cm}^3$), clinocllore ($2,60\text{-}3,00 \text{ g/cm}^3$), muscovite ($2,80 \text{ g/cm}^3$) et albite ($2,62 \text{ g/cm}^3$) [144], ce qui confirme la composition déterminée par DRX.

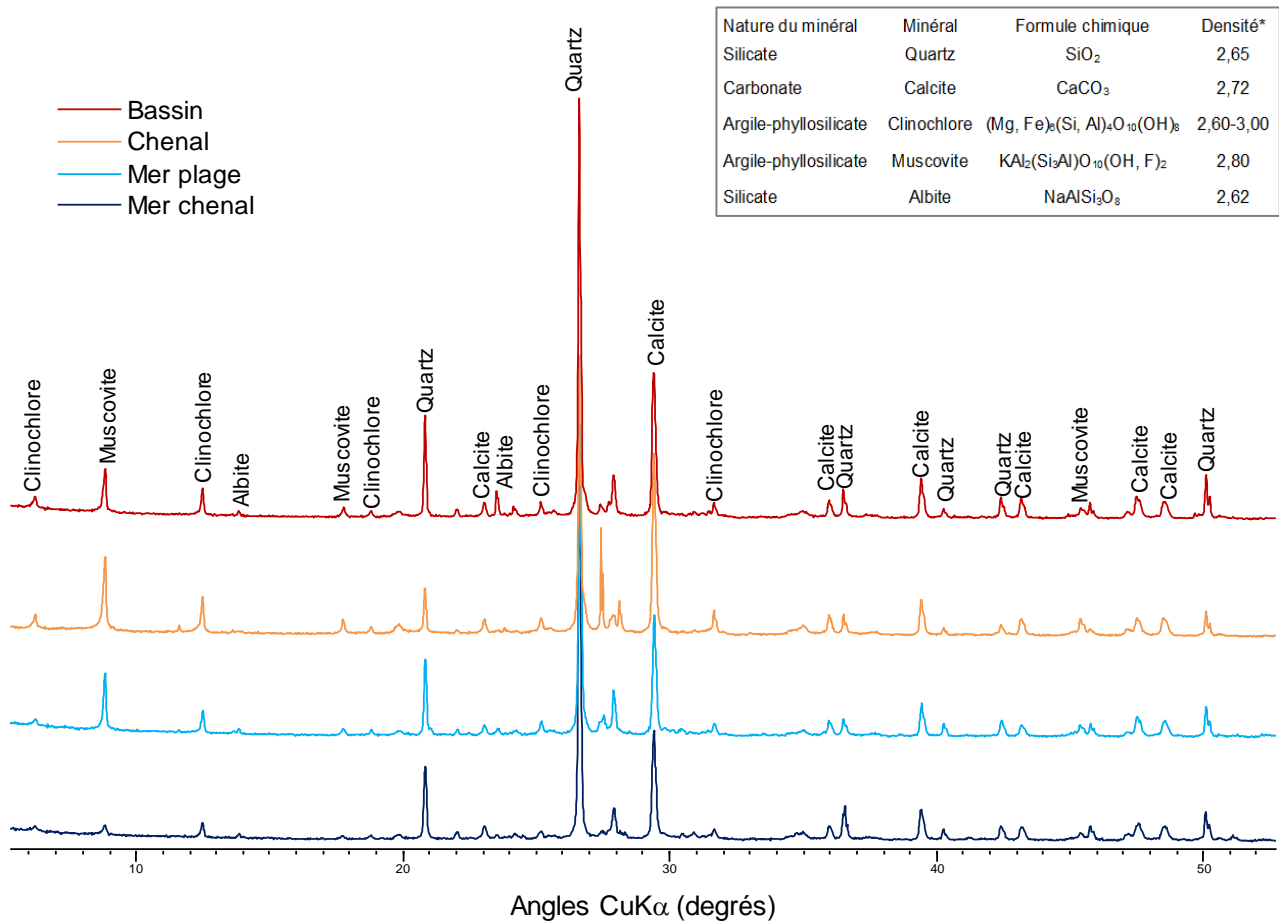


Figure 3-10 : Diffractogrammes des sédiments bruts du Grau du Roi, avec les différentes phases minérales identifiées et leurs densités théoriques.

La calcite, identifiée par DRX ci-dessus, a aussi pu être observée par MEB (Figure 3-11 C2). La pyrite framboïdale (Figure 3-11 C3) a également été observée dans tous les échantillons. Deux types de pyrite peuvent être observés, des pyrites framboïdales de petite taille et des cristaux cubiques de taille plus importante. La présence de ces pyrites souligne le caractère réducteur du milieu [153].

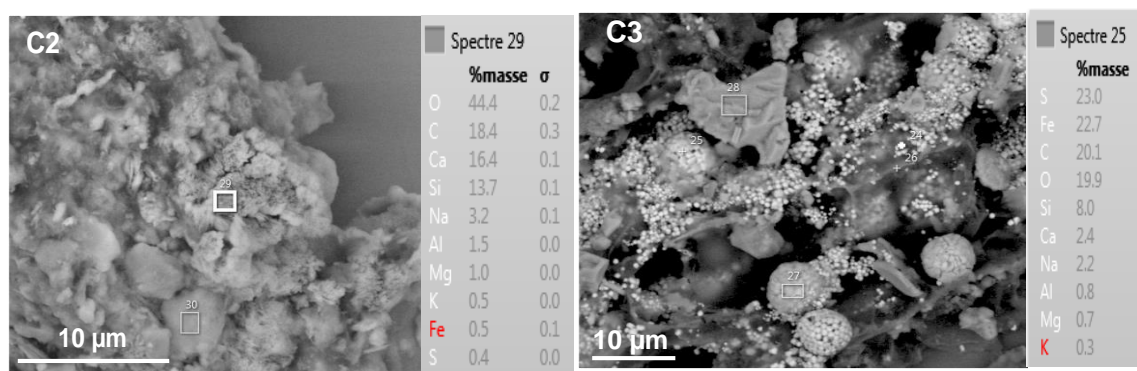


Figure 3-11 : Micrographies MEB de calcite (C2) et pyrite framboïdales (C3) retrouvées dans les sédiments avec les compositions élémentaires identifiées par MEB-EDX.

L'analyse élémentaire et l'identification des phases minérales montrent que le quartz et la calcite sont les minéraux majoritaires dans la composition des sédiments. Les teneurs en quartz et calcite ont donc été déterminées à l'aide d'une méthode semi-quantitative par DRX pour les sédiments bruts ainsi que pour la fraction fine (<40 µm). Les résultats obtenus sont présentés Figure 3-12.

Les sédiments bruts (Figure 3-12a) ont à peu près la même composition en calcite qui varie de 23 à 24 %. La composition en quartz est supérieure à la calcite, elle varie de 30 à 46 %. Les sédiments du bassin et du chenal ont des teneurs en quartz plus faibles (respectivement 34 et 30 %) que celles des sédiments de la mer plage et mer chenal (respectivement 46 et 38 %). Les fractions fines (Figure 3-12b) ont à peu près la même composition en quartz qui varie de 18 à 21 %. La composition en calcite varie peu, elle est de 25 % pour les sédiments du bassin et de la mer chenal et de 29 % pour ceux du chenal et de la mer plage. Les sédiments bruts contiennent plus de quartz que de calcite, tandis que pour les fractions fines, on observe l'inverse. La détermination des compositions en quartz et calcite dans les sédiments bruts et les fractions fines, montre un changement de composition minérale avec la taille des particules.

Dans la littérature, le quartz, la calcite et les feldspaths (silicates d'aluminium, de calcium, de potassium ou de sodium) sont fréquemment rencontrés dans les sédiments marins [25], [123], [154]. Concernant la Méditerranée, et plus particulièrement le Golfe du Lion, Roussiez et al. (2006) expliquent la teneur importante en carbonates (entre 15 et 38 %) dans les sédiments par l'apport des fleuves Rhône et Petit Rhône qui eux aussi ont de forte teneur en carbonates.

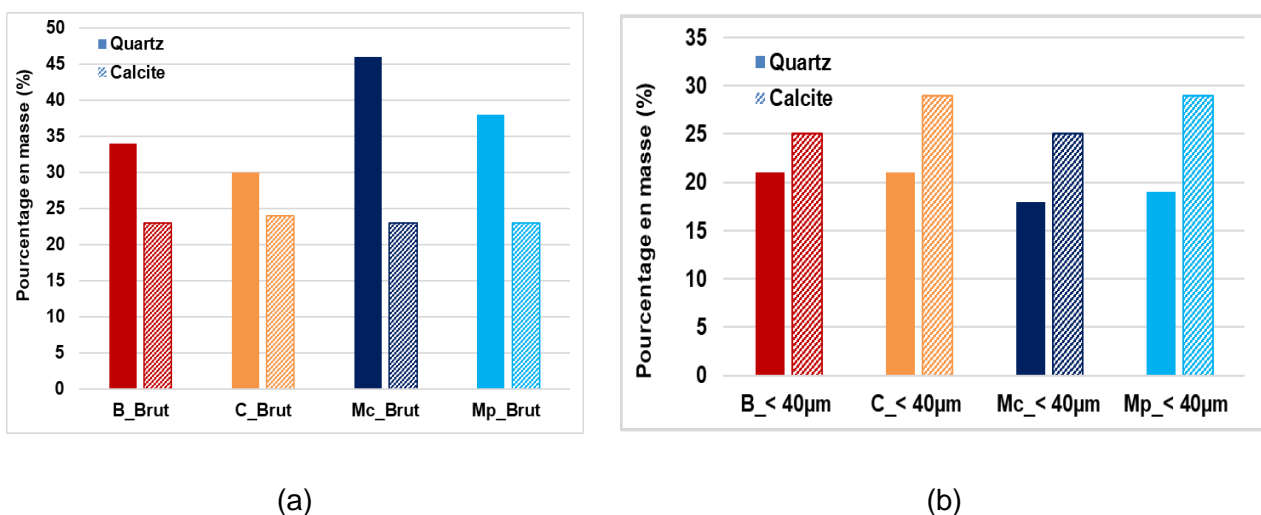


Figure 3-12 : Teneur en quartz et calcite dans le sédiment brut (a) et les fractions fines (b) des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

IV. Caractérisation de la matière organique

Comme cela a été précisée précédemment (cf. section III. 1. 2. 2) la complexité et la diversité de la MO sédimentaire font que sa structure chimique n'a pas encore été entièrement identifiée. Toutefois, différentes techniques (RMN, infrarouge...) pour l'investigation de la structure chimique de la MO existent. Dans notre cas, la Py-GC/MS est utilisée. Effectivement, il est possible d'avoir des informations sur la structure chimique à partir des produits de décompositions de la MO obtenus par la pyrolyse et analysés par CG-SM [34], [155].

Concernant la quantification de la MO, il est possible d'estimer sa teneur par la mesure du Carbone Organique Total (COT), une méthode couramment utilisée dans l'étude des sédiments marins [6], [82], [84], [102], [141], [156].

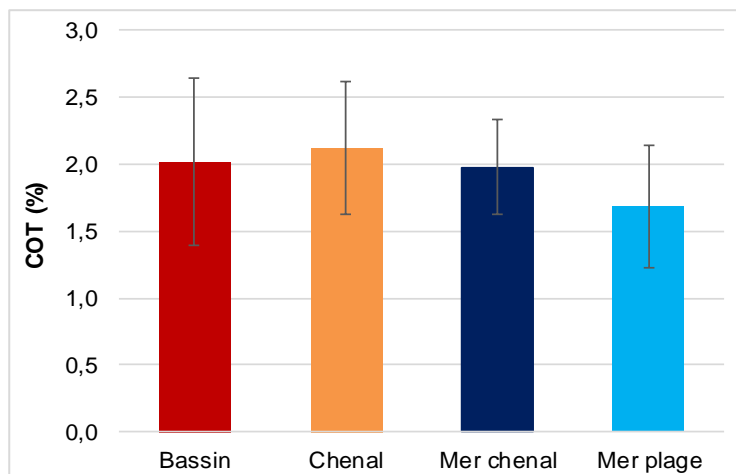
IV. 1. Analyse du carbone organique total (COT)

IV. 1. 1. Carbone organique total dans les sédiments

La quantité de matière organique (représentée par le Carbone Organique Total : COT) a été déterminée dans les sédiments bruts (Figure 3-13b) et dans les différentes fractions granulaires (Figure 3-15). Le COT est exprimé en pourcentage massique par rapport au sédiment sec.

La teneur en matière organique dans les sédiments bruts varie très peu, elle est comprise entre 1,7 et 2,1 %. Les sédiments de la mer plage semblent être les plus pauvres en MO avec 1,7 %. A titre comparatif les teneurs en matière organique des sédiments marins en France sont reportés sur la Figure 3-13b. Les sédiments du Grau du Roi ont des teneurs proches de celles retrouvées dans les sédiments marins français qui ont une teneur moyenne à 2,6 %.

Pour les fractions granulaires (Figure 3-14), une corrélation peut être observée entre la taille des particules et la quantité de la matière organique, avec une tendance à l'augmentation de la quantité de la matière organique avec la diminution de la taille des particules. En effet, selon Padox et Hennebert [157], [158], la teneur en COT semble être plus particulièrement reliée à la granulométrie : plus le sédiment présente des particules fines, plus les teneurs en COT sont importantes et inversement. Cependant, dans notre cas, lorsque le COT est normalisé par rapport à la surface spécifique BET comme illustré Figure 3-15, la quantité de COT par surface semble au contraire diminuer avec la taille des particules. Les fractions grossières contiennent plus de MO par rapport à la surface développée que les fractions fines.



	COT (%)
Nombre de données	772
Moyenne	2,6
Médiane	2,5
Minimum	0,0
Maximum	25,3

(a)

(b)

Figure 3-13 : Quantité de la matière organique (COT) dans les sédiments bruts des différentes zones du port du Grau du Roi (a) et les teneurs en MO des sédiments marins français [27] (b) .

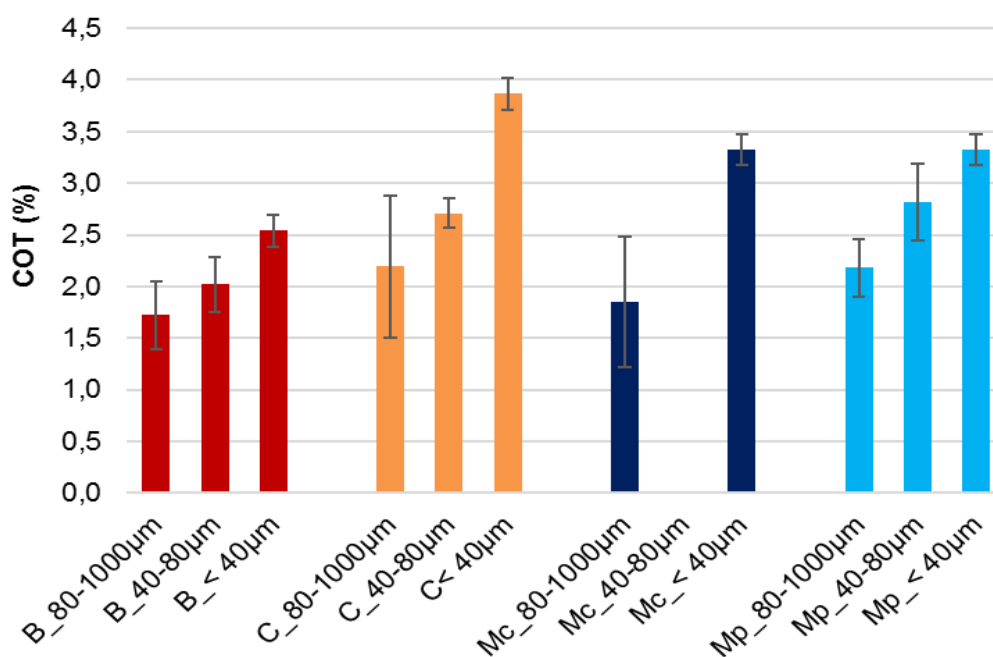


Figure 3-14 : Quantités de matière organique (COT) dans les fractions granulaires des différentes zones du port du Grau du Roi : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

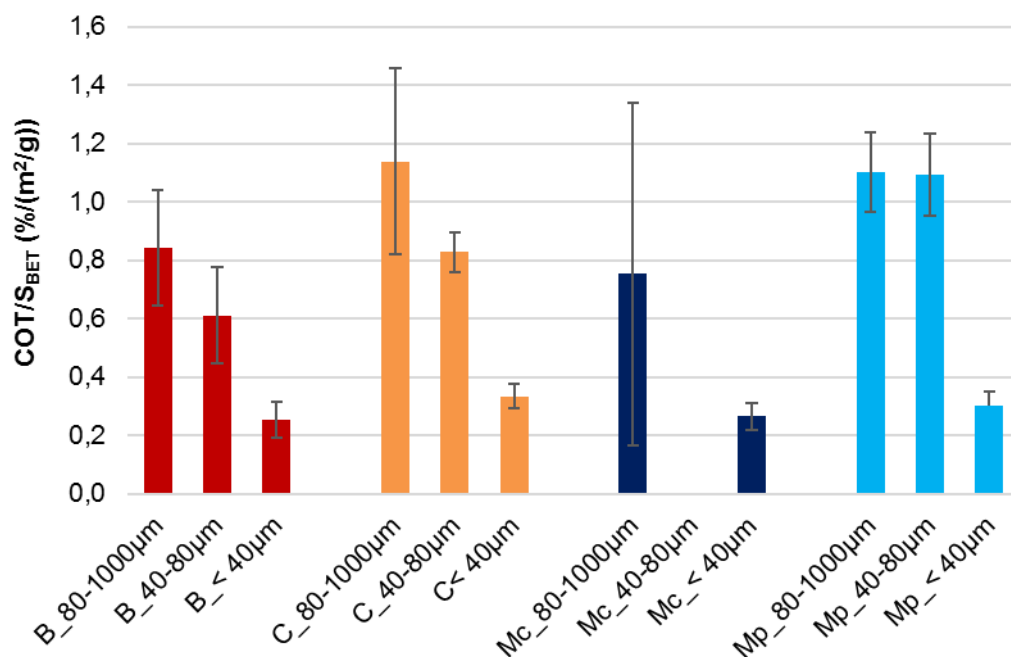


Figure 3-15 : Quantités de matière organique (COT) normalisées par rapport aux surfaces spécifiques BET des fractions granulaires des différentes zones du port du Grau du Roi : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

IV. 1. 2. Carbone organique dissout (COD)

Après extraction de l'eau interstitielle des sédiments par centrifugation, celle-ci a été analysée pour déterminer la quantité de matière organique dissoute ou désorbée, qui est représentée par le carbone organique dissout (COD).

Les quantités d'eau interstitielle obtenues étant très faibles, l'analyse n'a pu être effectuée que pour les eaux des sédiments bruts du bassin et du chenal dont les résultats sont présentés Figure 3-16. Les eaux interstitielles des sédiments du bassin et du chenal, ont des concentrations en COD de 102 et 112 mg/L respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour les eaux interstitielles des sédiments de Port Camargue (géographiquement proche du port du Grau du Roi) par Coulon (2014) qui étaient comprises entre 9 et 33 mg/L. La différence entre la teneur en carbone organique dissout pour deux sites aussi proches que Port Camargue et le Port du Grau du roi, peut s'expliquer par l'origine de la matière organique qui peut être différente, ainsi que par les différentes activités portuaires.

Les concentrations en COD, peuvent être converties en pourcentages massiques. Elles représentent, dans l'eau interstitielle, 0,002 % en pourcentage massique (sédiment sec) pour les sédiments du bassin et du chenal. En comparaison aux teneurs des sédiments bruts allant de 1,7 à 3,9 % discutées section IV. 1. 1, la quantité de MO dans l'eau interstitielle (0,002 %) est très faible.

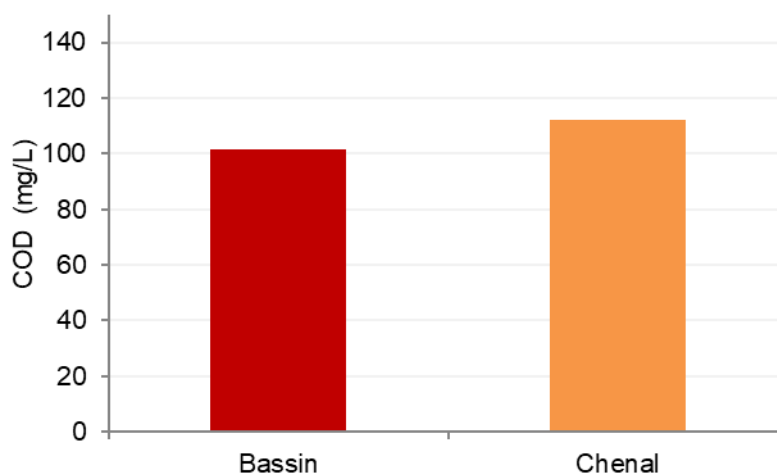


Figure 3-16 : Concentration en carbone organique dissout (COD) dans l'eau interstitielle des sédiments bruts du bassin et du chenal.

IV. 2. Etude de la structure chimique de la matière organique par pyrolyse (Py-CG-SM)

La Py-CG-SM, a été utilisée afin d'avoir des informations sur la structure chimique de la MO des sédiments étudiés. La décomposition de la MO par pyrolyse, suivie de la séparation et de l'identification des produits de décomposition par CG-SM permettent d'avoir des informations sur la structure de la MO [34], [155].

La pyrolyse des sédiments bruts du chenal, a été faite à différentes températures, afin de suivre les produits de décomposition. Plus la température de décomposition est basse, plus l'énergie fournie est basse et donc plus la liaison entre les molécules est faible [17], [155]. La pyrolyse a donc été effectuée sur une même prise de sédiment de manière successive à différentes températures : 200 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C et 900 °C pour chaque type de sédiment. Les chromatogrammes obtenus, ainsi que la liste des produits de décomposition identifiés par spectroscopie de masse, sont illustrés Figure 3-17. L'identification des composés a été faite à partir de leurs spectres de masses, à l'aide de la base de données de spectres de masse NIST et les composés identifiés sont regroupés dans le Tableau 3-3. Les produits de décompositions obtenus sont constitués de différents groupements fonctionnels : polycycliques, monocycliques, esters, cétones, azotés, saturés et insaturés. Selon différentes études [159], [160] les composés cycliques (benzène, styrène, toluène...), témoigneraient de la présence de composés tels que les substances humiques, de cellulose dans la MO des sédiments étudiés. Les cétones et composés azotés (indole, pyrrole...) pourraient indiquer la présence de protéines dans la MO des sédiments étudiés [159], [160]. Les produits de pyrolyse de type hydrocarbures aliphatiques tels que les alcanes et les alcènes, illustrés Figure 3-18, ont aussi été identifiés, grâce à leurs ions caractéristiques ($m/z=69+71$) correspondant aux fragments C_5H_{10} et

C_5H_{11} [159]. Les hydrocarbures aliphatiques identifiés, sont constitués d'un nombre de carbones allant de 4 à 12 et ils n'ont été identifiés qu'aux températures de pyrolyse de 500 °C et 600 °C. Selon Zhang & Hatcher [160], les produits de décompositions de types hydrocarbures peuvent provenir de la décomposition des lipides composant la MO des sédiments.

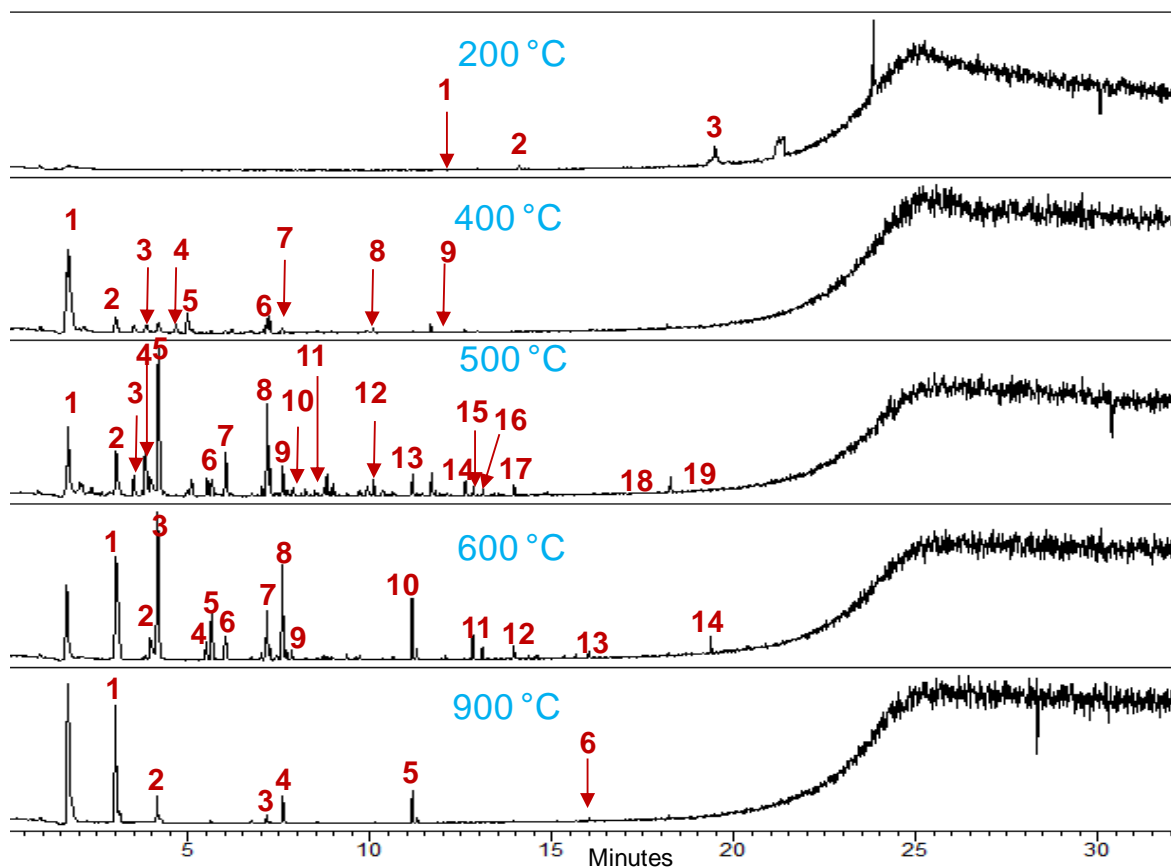
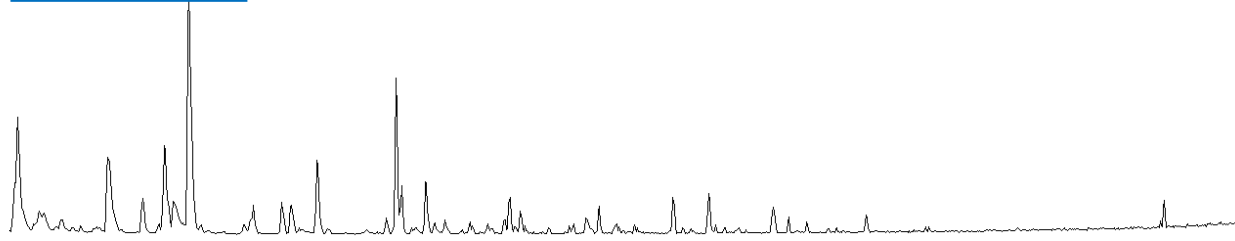


Figure 3-17 : Chromatogrammes du sédiment brut du chenil obtenu après pyrolyse à différentes températures, voir Tableau 3-3 pour l'identification des pics.

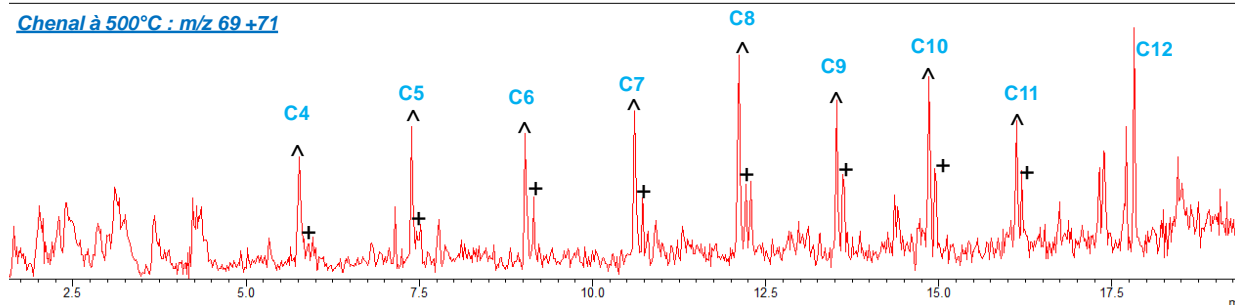
Tableau 3-3 : Liste des produits de décomposition identifiés par spectroscopie de masse pour le sédiment brut du bassin.

200 °C		500 °C		600 °C	
1	Anhydride phtalique	1	1-Buten-3-yne	1	Benzène
2	Ethylbenzoate	2	Benzène	2	Pyridine
3	Rétinal	3	Propanenitrile	3	Toluène
400 °C		4	Pyrrole	4	Ethylbenzène
1	1-Buten-3-yne	5	Toluène	5	1,3-dimethylbenzène
2	Benzène	6	Ethylbenzène	6	Styrène
3	Pyrrole	7	Styrène	7	Phénol
4	Furfural	8	Phénol	8	Benzonitrile
5	3-Furaldéhyde	9	Benzonitrile	9	Benzofurane
6	Phénol	10	Benzofurane	10	Azulène
7	Benzonitrile	11	3-methylphénol	11	2-methylnaphtalène
8	Isocyanomethyl benzène	12	Isocyano méthylbenzène	12	Biphenyl
9	Isoquinoline	13	Naphtalène	13	Dibenzofurane
		14	Indole	14	Phénanthrène
		15	1-methylnaphtalène	900 °C	
		16	2-methylmethylnaphtalène	1	Benzène
		17	2-ethenylmethylnaphtalène	2	Toluène
		18	Fluorène	3	Phénol
		19	Phénanthrène	4	Benzonitrile
				5	Naphtalène
				6	Dibenzofurane

Chenal à 500°C: full scan



Chenal à 500°C : m/z 69+71

Figure 3-18 : Chromatogramme de la somme des ions de $m/z = 69$ et 71 , caractéristiques des alcènes (^) et des alcanes (+) pour le sédiment brut du chenal, le nombre de carbone « n » est représenté par « C_n » au-dessus de chaque pic.

La pyrolyse à 500 °C étant celle qui permet d'obtenir le plus de produits de décomposition, tous les autres sédiments ont donc été « pyrolysés » à cette température, et leurs chromatogrammes sont illustrés Figure 3-19. C'est aussi à cette température (500 °C), que la décomposition de la matière organique est généralement proposée dans la littérature [155], [161]. Les chromatogrammes obtenus pour les quatre échantillons sont quasiment les mêmes, ce qui signifie que les sédiments étudiés sont composés de matière organique de structure chimique similaire. Les produits de décomposition sont donc les mêmes que ceux obtenus précédemment avec l'analyse du sédiment du chenal et regroupés Tableau 3-3. Les quatre sédiments sont aussi composés d'hydrocarbures de types alcènes et alcanes, caractérisés par les ions m/z 69 et 71 comme illustré Figure 3-19.

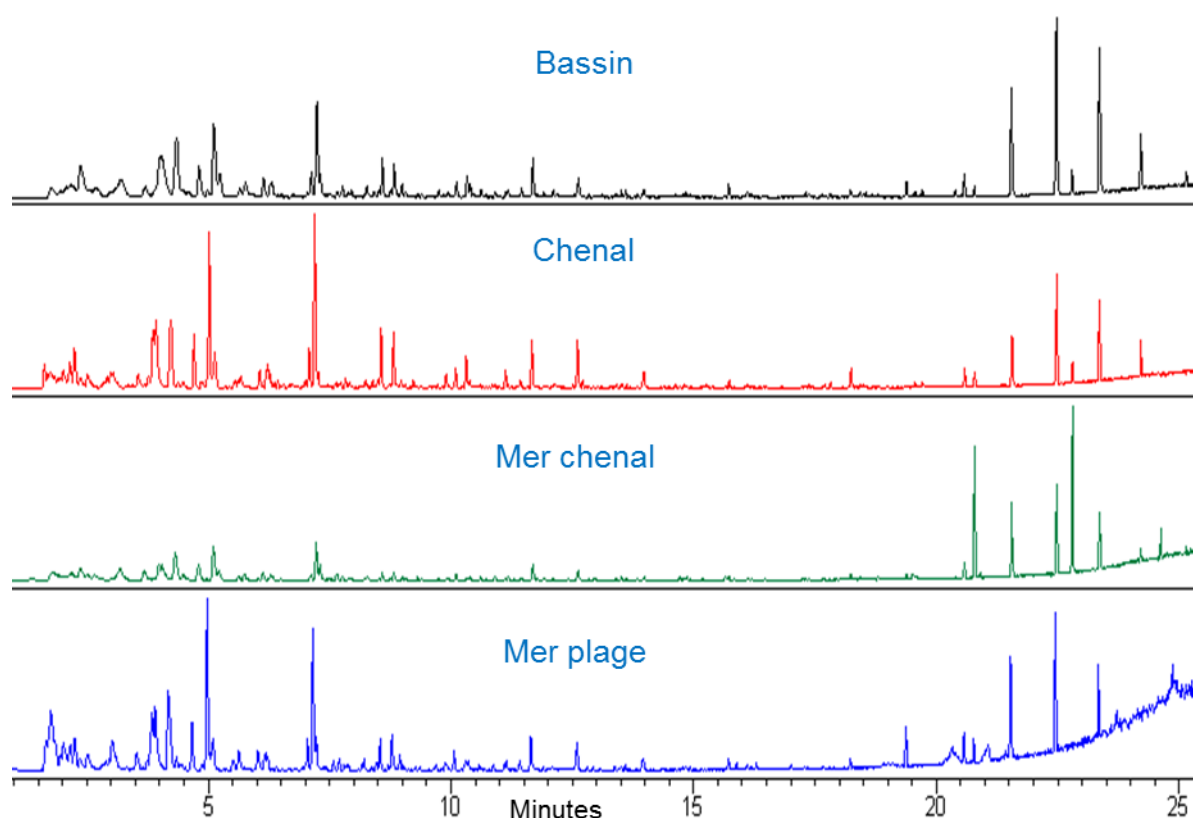


Figure 3-19 : Chromatogrammes des quatre sédiments bruts obtenus après une pyrolyse à 500°C.

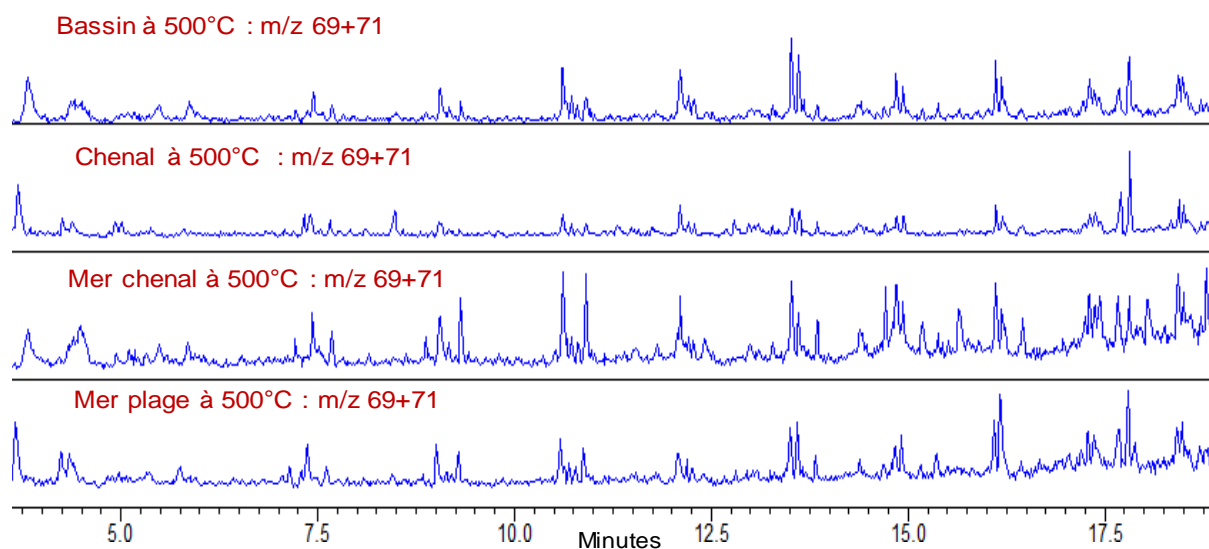


Figure 3-20 : Chromatogrammes de la somme des ions de $m/z = 69$ et 71 , caractéristiques des alcènes (^) et des alcanes (+) pour le sédiment brut du chenal, le nombre de carbone « n » est représenté par « C_n » au-dessus de chaque pic.

L'étude de la structure de la MO par Py-CG-SM a permis de proposer, quelques composés constituant la MO des sédiments étudiés. Effectivement, à partir des produits de décomposition obtenus, les substances humiques, la cellulose, les protéines ainsi que les lipides ont été identifiés comme constituant la MO des sédiments du Grau du Roi. Des profils de décomposition de la MO similaire ont été obtenus pour les différents sédiments, ce qui signifie que la matière organique a une structure chimique similaire. Cette étude, démontre que le Py-CG-SM est efficace pour une analyse préliminaire de la structure chimique de la matière organique. Il faut quand même noter que l'analyse telle qu'effectuée dans notre étude, ne permet pas de faire de la quantification. Elle ne permet pas non plus de connaître la structure exacte de la MO. Elle permet, cependant, d'obtenir des informations sur la structure chimique, et aussi de comparer les différents échantillons grâce aux profils de décomposition.

V. Caractérisation de la contamination en HAP

L'analyse des HAP a été réalisée par CG-SM pour les sédiments bruts, les différentes fractions granulaires ainsi que dans l'eau interstitielle.

L'étude des HAP sera corrélée à celle de la matière organique sédimentaire car selon la littérature cette dernière est l'un des principaux moteurs de mobilisation des HAP [15], [41], [115]. L'analyse des HAP sera aussi corrélée à la granulométrie des sédiments et de leurs fractions granulaires, afin d'investiguer le lien possible entre la granulométrie et la présence de HAP. La Figure 3-21, est une illustration schématique du système l'étudié sédiment/HAP/eau, représentant l'interaction entre les HAP et les différents constituants du sédiment.

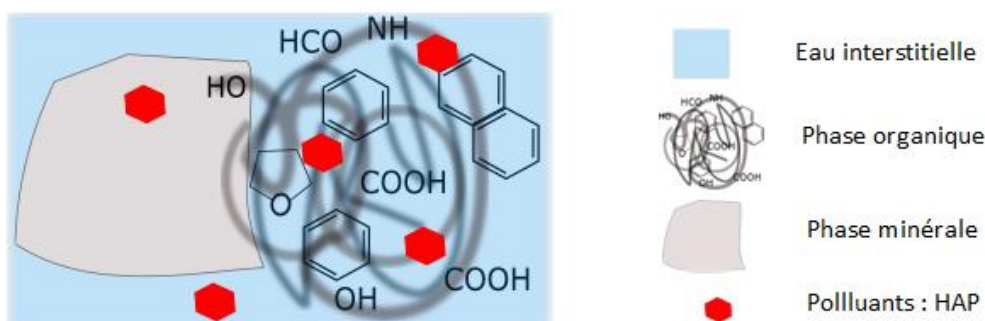


Figure 3-21 : Schéma représentant les différents composants des systèmes étudiés (sédiment/HAP/eau).

V. 1. Niveau de contamination des sédiments

V. 1. 1. Eaux interstitielles et eaux de tamisage

Aucun HAP n'a été détecté dans les eaux interstitielles des sédiments bruts ainsi que des fractions granulaires. L'eau de mer synthétique utilisée pour réaliser le tamisage des sédiments a également été analysée et aucun HAP n'a été détecté. Il se peut, cependant, que les concentrations de HAP soient inférieures aux limites de détection. Cette absence de HAP dans les eaux analysées, est liée à leur fort coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{OW}$, varie entre 3 et 7). Ainsi, les HAP ont plus d'affinité avec les sédiments qu'avec l'eau.

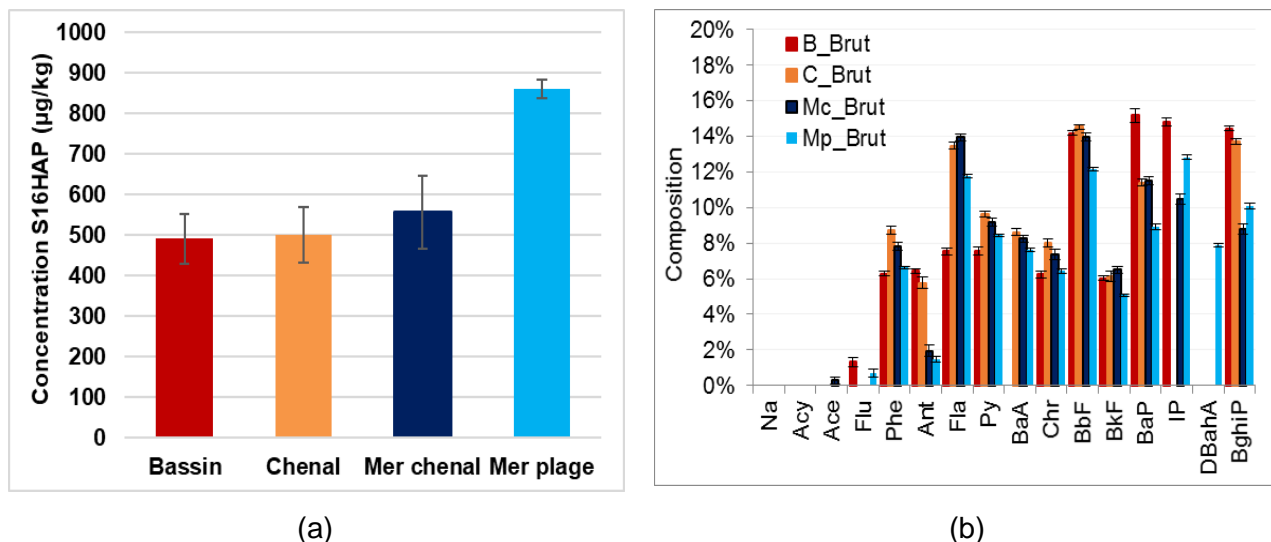
Les HAP n'ayant été détectés et quantifiés que dans les fractions solides (sédiments bruts, fractions granulaires), les résultats présentés par la suite ne concerneront que les fractions solides des sédiments bruts et les fractions granulaires.

V. 1. 2. Sédiments bruts

Les 16 HAP classés comme prioritaires par l'EPA-US ont été étudiés dans les sédiments bruts des différentes zones du port (bassin, chenal, mer chenal et mer plage). La concentration totale en HAP correspond à la somme des 16 HAP exprimée par kilogramme de sédiment sec et de granulométrie inférieure à 2 mm ($\Sigma 16\text{HAP } \mu\text{g/kg}$). La concentration en HAP pour les zones étudiées est comprise entre 496 et 860 $\mu\text{g/kg}$ (Figure 3-22). Le bassin, chenal et la mer chenal ont approximativement les mêmes concentrations (respectivement 496, 501 et 556 $\mu\text{g/kg}$) tandis que la zone de la mer côté plage présente une concentration environ deux fois plus élevée (860 $\mu\text{g/kg}$). Ainsi, la zone de la mer du côté de la plage semble être la plus impactée par la présence de HAP. Les zones du bassin et du chenal, étant beaucoup moins ouvertes que celles de la mer, elles sont plus susceptibles d'accumuler les sédiments au cours du temps et donc plus susceptibles d'accumuler la pollution. Cependant, dans notre cas c'est la zone de la mer plage (zone la plus ouverte) qui est la plus polluée. Il est possible que le prélèvement ait été fait en point particulièrement pollué indiquant une hétérogénéité des points de prélèvement. Le niveau de contamination des sédiments des quatre zones du port étudiées peut être qualifié de « modéré » selon Baumard et al. [71], les différents niveaux de pollution étant ; faibles si $<100 \mu\text{g/kg}$, modérés si compris entre 100 et 1000 $\mu\text{g/kg}$: forts si compris entre 1000 et 5000 $\mu\text{g/kg}$: très forts si $> 5000 \mu\text{g/kg}$.

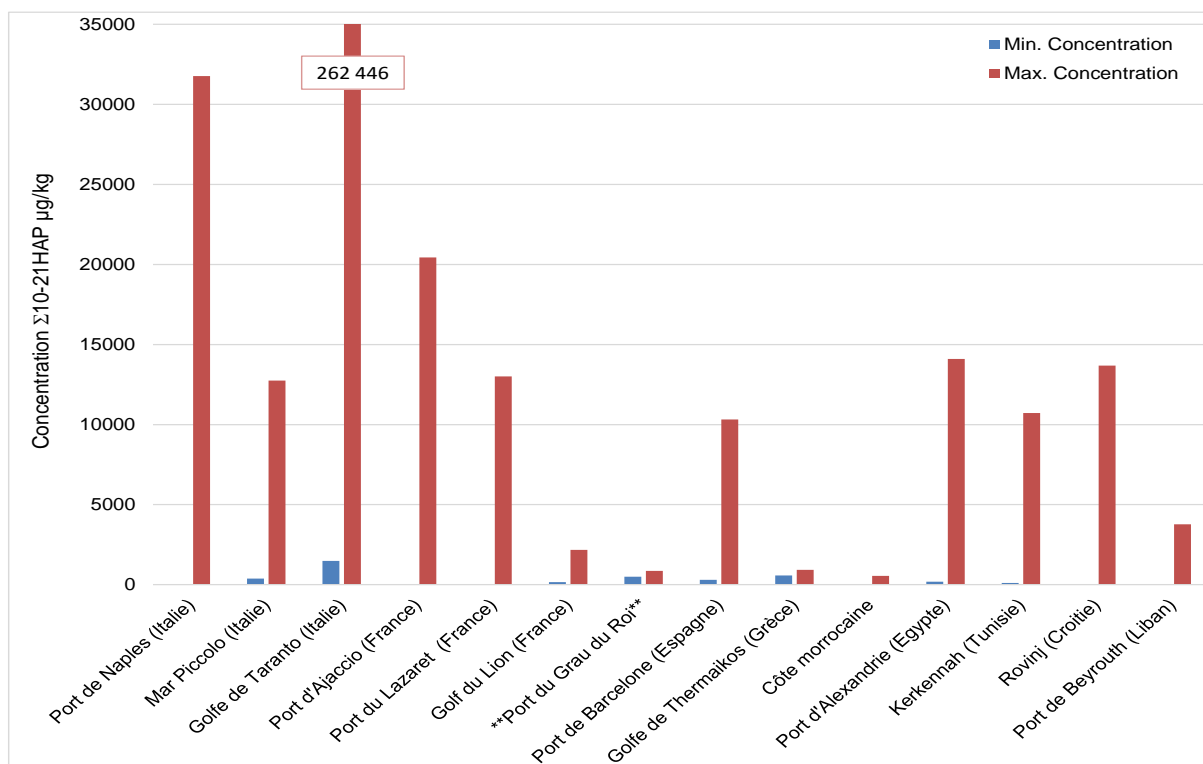
Les concentrations en HAP des sédiments du Port du Grau du Roi peuvent aussi être comparées à celles d'autres sédiments marins méditerranéens relevées dans la littérature et répertoriées Figure 3-23. La plus forte concentration a été relevée dans le Golfe de Tarano en Italie à 262 446 $\mu\text{g/kg}$. Dans le contexte des sédiments méditerranéens, les niveaux de concentration en HAP des sédiments du Port du Grau du Roi, sont parmi les plus faibles.

Les compositions en HAP individuels pour chaque sédiment brut sont illustrées Figure 3-22b. 16 HAP n'ont pas tous été détectés, le naphthalène et l'acénaphthylène n'ont été détectés dans aucun des quatre sédiments bruts. Pour les 14 HAP détectés dans tous les échantillons, le pourcentage en HAP individuel par rapport à la concentration totale en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) varie de 1 % à 15 %. Une forte proportion en HAP lourds (>5 cycles) et moyen (4 cycles) est mise en évidence (Figure 3-22b) leurs compositions sont autour de 10 %, tandis que celles des HAP légers (<3 cycles) sont inférieures à 2 %. Il faut noter que les concentrations en HAP individuels sont en dessous des seuils réglementaires pour le dragage et l'immersion en mer. Effectivement, les HAP ont des concentrations inférieures au niveau N1 et N2 définis par le GEODE [63] (cf. Chapitre 1). Ainsi, lors d'un dragage des sédiments du port du Grau du Roi, ils pourront-être orientés vers une gestion marine (immersion ou rejet en mer ou en zone estuarienne).



Avec : Naphtalène (Na), Acénaphthylène (Acy), Acénaphène (Ace), Fluorène (Flu), Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Fla), Pyrène (Py), Benzo(a)anthracène (BaA), Chrysène (Chr), Benzo(b)fluoranthène (BbF), Benzo(k)fluoranthène (BkF), Benzo(a)pyrène (BaP), Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (IP), Dibenz(ah)anthracène (DahA), Benzo(ghi)perylene (BghiP).

Figure 3-22 : Concentration en HAP ($\Sigma 16HAP$) (a) et composition individuelle en HAP (b) dans les sédiments des différentes zones étudiées du port : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).



Port du Grau du Roi : les concentrations minimum et maximum obtenu dans cette étude.

Figure 3-23 : Concentration en HAP des sédiments marins provenant de différents ports et zones côtières de la mer méditerranée, et des sédiments du port du Grau du Roi de cette étude (adapté de [162]).

Pour mieux comprendre les interactions sédiment/HAP et MO/HAP, l'influence de la MO et de la surface spécifique sur la concentration en HAP, ont été investiguées. Pour ce faire, la corrélation entre la concentration en HAP, surface spécifique BET et la matière organique (COT) a été réalisée par le biais d'une matrice de corrélation. Cette dernière permet de comparer différents paramètres selon des coefficients de corrélation Tableau 3-4. Le coefficient de corrélation servant à comparer les différents paramètres varie entre -1 et 1, sachant que plus il est proche de -1 et 1 plus la corrélation est forte et plus il est proche de 0 plus la corrélation est faible. Les concentrations en HAP ont également été normalisées par rapport à la surface spécifique BET et de la teneur en matière organique (COT), comme illustré Figure 3-24. Les mêmes tendances que précédemment sont observées : les concentrations en HAP par rapport au COT et à la surface spécifique varient peu pour les sédiments du bassin, chenal et la mer chenal tandis que celle de la mer plage est environ deux fois supérieure.

La matrice de corrélation obtenue montre une forte corrélation (0,772) entre la matière organique (COT) et la surface spécifique BET. La quantité de matière organique augmente donc avec la surface spécifique BET. Cependant, il y a une forte corrélation négative (- 0,969) entre la matière organique (COT) et la concentration en HAP, signifiant que plus il y a de matière organique moins il y a de HAP dans les sédiments bruts. La diminution de la quantité d'HAP lorsque la matière organique augmente, ne correspond pas à ce qui est généralement attendu dans la mesure où les HAP ont normalement tendance à se lier à la matière organique [82]. Cependant, Simpson et al. [163] ont démontré que la corrélation entre le COT et les HAP n'était significative que pour des sédiments ayant une forte teneur en matière organique et en HAP, ce qui n'est pas le cas des sédiments du Grau du Roi. Effectivement, la teneur en matière organique mesurée (COT) pour les sédiments bruts n'est comprise qu'entre 1,7 et 2,2 %.

Contrairement à ce qui est attendu la concentration en HAP diminue lorsque la surface spécifique et la matière organique augmentent, ce qui peut être également lié à la nature de la matière organique. Effectivement, selon le type de MO l'adsorption est plus ou moins forte ; la MO amorphe (substances humiques SH) adsorbe moins fortement les HAP que la MO carbonées (MOC) [37], [164]. Cependant, dans notre cas les MO des sédiments étudiés ont la même structure chimique comme observée par Py-CG-SM où les mêmes profils de décomposition ont été obtenus pour les sédiments étudiés (cf. section IV. 2).

Tableau 3-4 : Matrice de corrélation des caractéristiques des sédiments bruts (<1mm), de la matière organique (COT) et des HAP.

	S _{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH
S _{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	0,772	1	
Σ 16 PAH	-0,718	-0,969	1

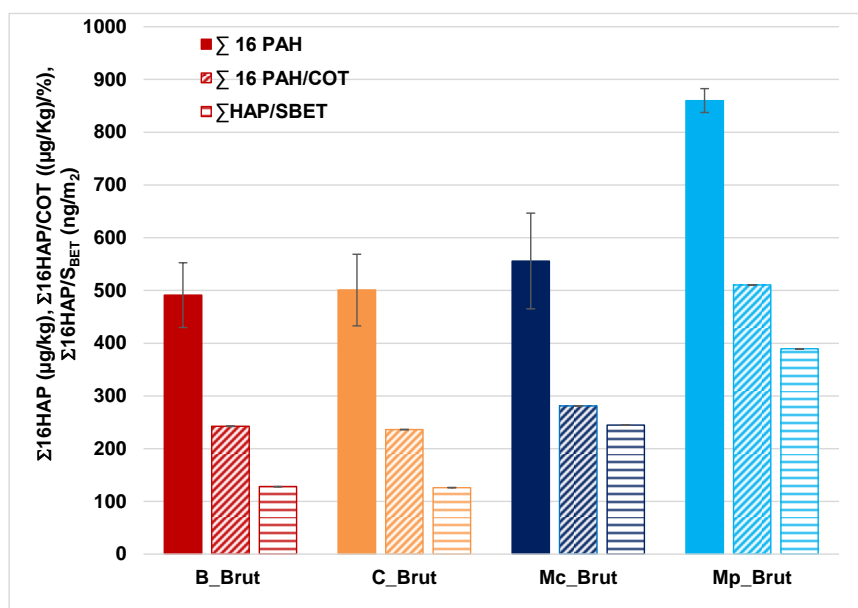
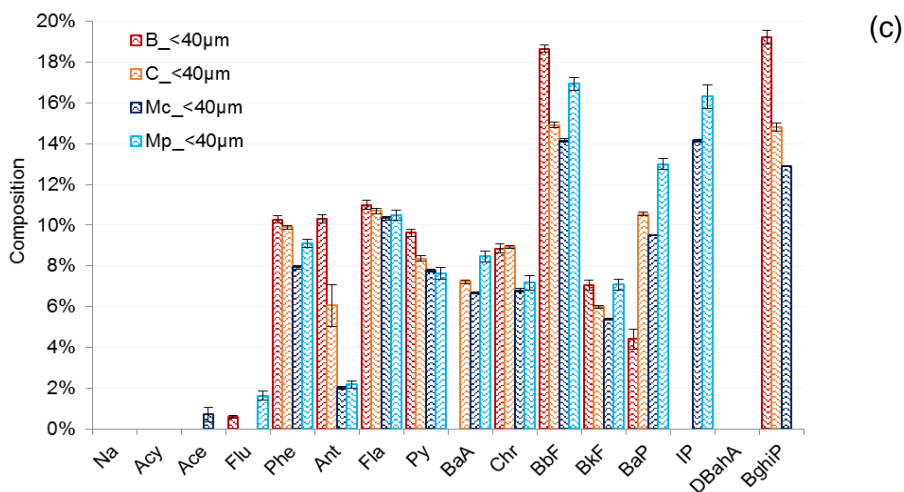
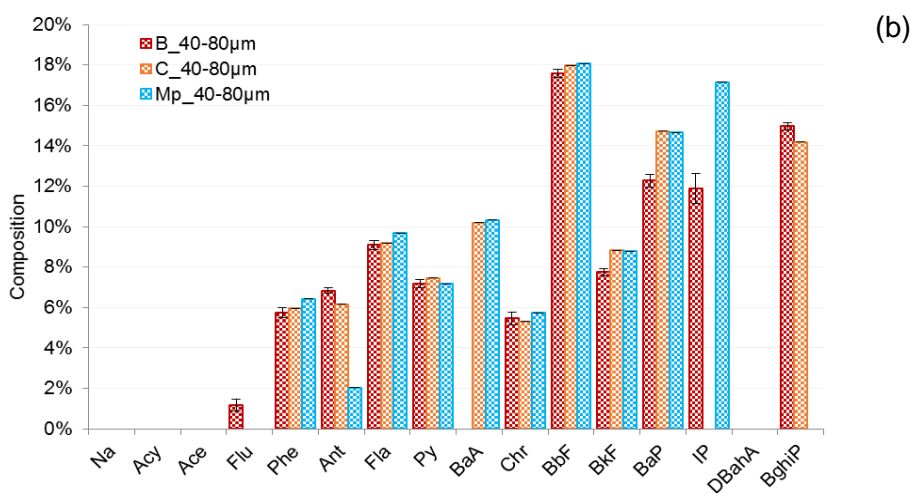
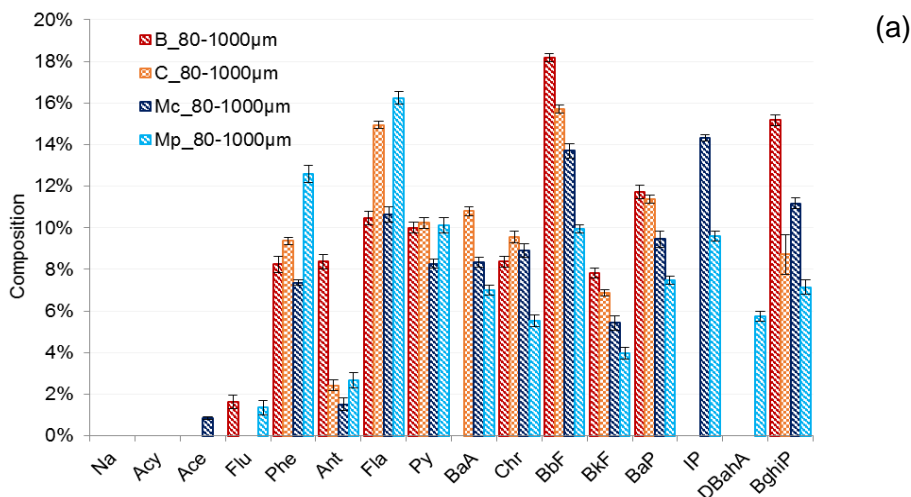


Figure 3-24 : Concentrations en HAP (Σ16HAP) et concentrations en HAP (Σ16HAP) normalisées en fonction de la surface (SBET) et de la teneur en matière organique (COT) des sédiments bruts du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

V. 2. Distribution des HAP dans les fractions granulaires

V. 2. 1. Répartition dans les fractions granulaires

Les concentrations en HAP dans les différentes fractions granulaires des quatre sédiments étudiés ont été déterminées. Les compositions en HAP individuel par rapport à la concentration totale en HAP, sont reportées Figure 3-25a pour la fraction grossière, Figure 3-25b pour la fraction intermédiaire et Figure 3-25c pour la fraction fine. Comme pour les sédiments bruts, les HAP lourds et moyens sont aussi prédominants dans les fractions granulaires, avec des compositions allant de 2 à 19 %. Les HAP légers sont aussi présents mais en très faible proportion. La répartition des HAP dans les fractions granulaires semble être la même que dans les sédiments bruts.



Avec : Naphtalène (Na), Acénaphtylène (Acy), Acénaphène (Ace), Fluorène (Flu), Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Fla), Pyrène (Py), Benzo(a)anthracène (BaA), Chrysène (Chr), Benzo(b)fluoranthène (BbF), Benzo(k)fluoranthène (BkF), Benzo(a)pyrène (BaP), Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (IP), Dibenz(ah)anthracène (DahA), Benzo(ghi)perylene (BghiP).

Figure 3-25 : Composition individuelle en HAP dans les fractions granulaires des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

La Figure 3-26 représente la répartition des HAP dans les différentes fractions granulaires et dans les sédiments bruts selon leur nombre de cycle : légers (<3cycles), moyens (4 cycles), et lourds (>5 cycles). Les HAP lourds et moyens sont majoritaires, tandis que les HAP légers sont présents en plus faible quantité. La prédominance des HAP lourds et moyen dans les sédiments peut s'expliquer par la forte affinité entre les HAP et les sédiments ($\log K_{OW}$ élevé) et par leur faible dégradabilité [165], [166]. Elle peut également être justifiée par l'origine des HAP qui est détaillée section V. 3.

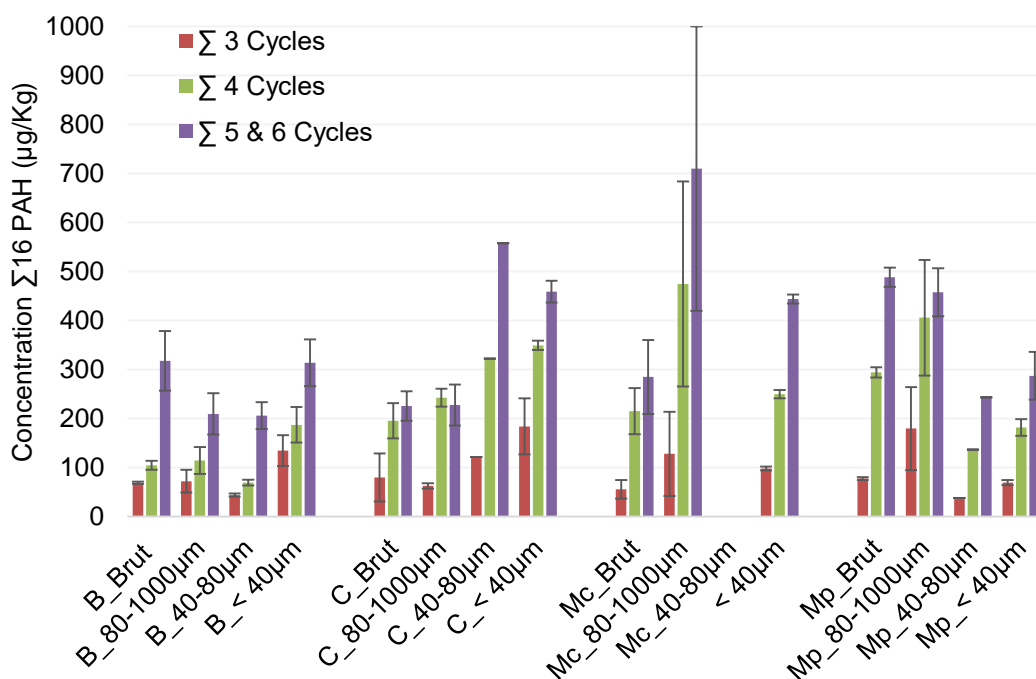


Figure 3-26 : Répartition des types d'HAP (légers, moyens et lourds) dans les différentes fractions granulaires et les sédiments bruts.

Les concentrations en HAP ($\Sigma 16$ HAP $\mu\text{g/kg}$) dans les différentes fractions granulaires sont représentées Figure 3-27 pour les zones du port étudiées. Les concentrations en HAP varient entre 320 et 1312 $\mu\text{g/kg}$. Les points suivants peuvent être relevés :

- pour le bassin, la fraction fine est la plus contaminée par les HAP (635 $\mu\text{g/kg}$), sa concentration en HAP est environ deux fois supérieure à celles des deux autres fractions (396 et 320 $\mu\text{g/kg}$).
- pour le chenal, les fractions fine et intermédiaire ont à peu près les mêmes concentrations (respectivement 992 et 1001 $\mu\text{g/kg}$), qui sont aussi deux fois supérieures à celle de la fraction grossière 80-1000 μm (532 $\mu\text{g/kg}$).

- pour la mer chenal, la fraction grossière est la plus contaminée par les HAP (1312 $\mu\text{g}/\text{kg}$), sa concentration en HAP est deux fois supérieure à celle la fraction fine $<40 \mu\text{m}$ (418 et 792 $\mu\text{g}/\text{kg}$).
- pour la mer plage, la fraction grossière est aussi la plus contaminée par les HAP (1043 $\mu\text{g}/\text{kg}$), sa concentration en HAP est deux fois supérieure à celles des deux autres fractions (418 et 539 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

En résumé, pour les sédiments du bassin et du chenal, les fractions fines ($<40 \mu\text{m}$) ont des concentrations en HAP environ deux fois supérieures à celles des fractions grossières (80-1000 μm), tandis que pour les sédiments de la mer (chenal et plage) les fractions grossières (80-1000 μm) sont environ deux fois plus concentrées en HAP que les fractions fines ($<40 \mu\text{m}$). La répartition des HAP dans les fractions des sédiments du bassin et du chenal est en accord avec ce qui est généralement relevé dans la littérature ; la concentration en HAP augmente avec la diminution en taille des particules [167]–[169]. Cependant, la répartition en HAP dans les fractions des sédiments de la mer chenal et mer plage ne suit pas les mêmes tendances.

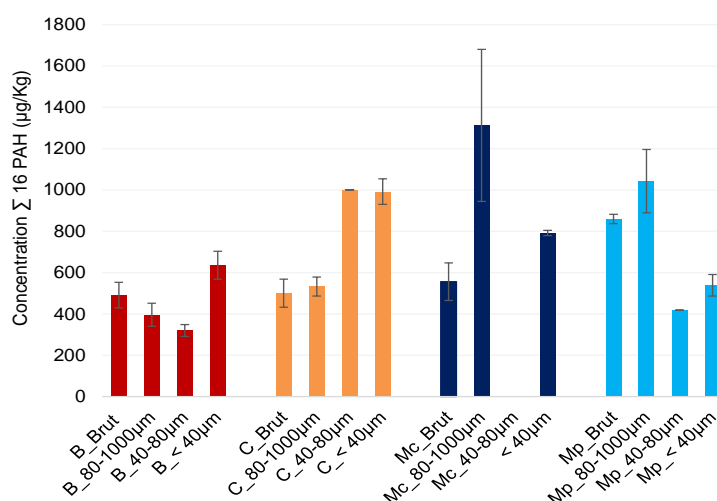


Figure 3-27 : Concentration en HAP ($\Sigma 16 \text{ HAP}$) dans les fractions granulaires des sédiments du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

V. 2. 2. Influence de la matière organique et de la surface spécifique

Comme cela a été effectué pour les sédiments bruts (section V. 1. 2), et pour mieux comprendre les interactions sédiment/HAP et MO/HAP, l'influence de la MO et de la surface spécifique ont été investiguées. Les matrices de corrélation des paramètres étudiés sont regroupées Tableau 3-6. Les concentrations en HAP normalisées par rapport à la surface spécifique BET et à la teneur en matière organique (COT), sont illustrées Figure 3-28. Normalisées par rapport à la teneur en matière

organique (Figure 3-28), les disparités des concentrations en HAP entre les fractions fines et les fractions grossières diminuent. Par exemple, pour les fractions des sédiments du bassin, les concentrations en HAP pour 1 % de COT, varient entre 158 et 230 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, alors qu'en concentration absolue (non normalisées au COT), elles varient entre 320 et 635 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Pour les fractions des sédiments de la mer chenal et de la mer plage, malgré une plus faible disparité entre les concentrations, les fractions grossières restent celles qui contiennent le plus de HAP par rapport aux fines. Pour 1 % de COT, les concentrations sont de 709 et 238 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ respectivement pour la fraction grossière et fine des sédiments de la mer chenal. Les concentrations des fractions des sédiments de la mer plage, suivent cette même tendance.

Toutefois, lorsque la concentration en HAP est rapportée à la surface spécifique (Figure 3-28), pour tous les sédiments, les concentrations en HAP sont plus élevées dans les fractions grossières que dans les fractions fines. La même tendance que précédemment, peut être observée ; les différences de concentration en HAP par surface entre les fractions fines et les fractions grossières sont beaucoup plus marquées dans les sédiments de la mer plage et mer chenal que dans les sédiments du bassin et du chenal.

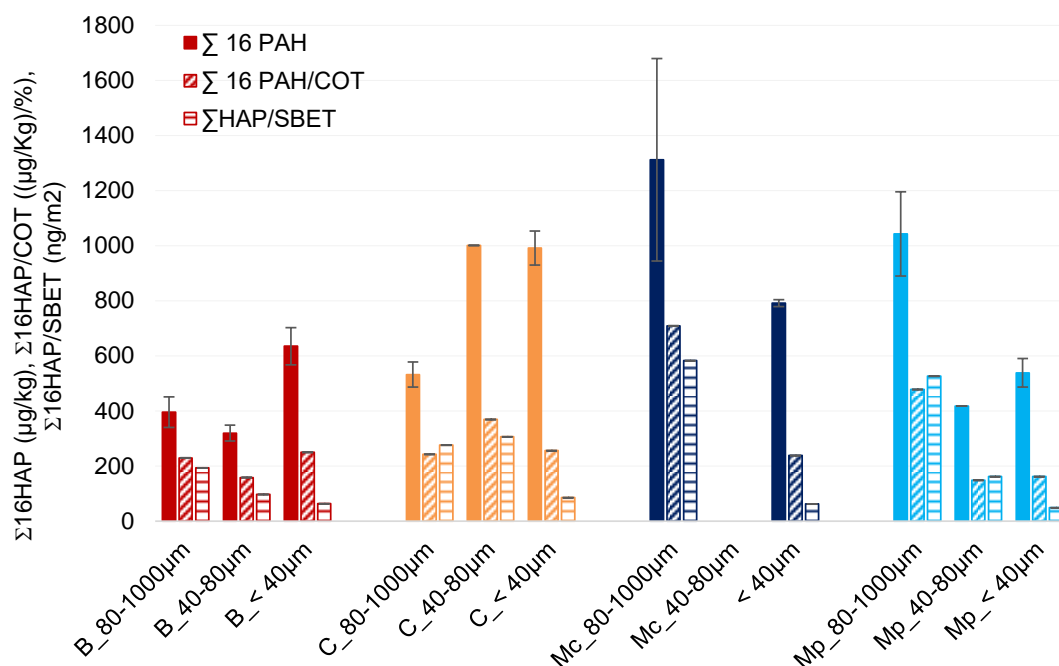


Figure 3-28 : Concentrations en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) et concentrations en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) normalisées en fonction de la surface (SBET) et de la teneur en matière organique (COT) des différentes fractions granulaires du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

Afin de mieux comprendre les observations faites sur la répartition de la concentration en HAP dans les fractions granulaires selon le COT et la surface spécifique, des matrices de corrélations ont été

établies. Ces derniers sont représentés dans le Tableau 3-5. Ces matrices de corrélations comparent les paramètres de la surface spécifique BET (S_{BET}), COT et concentration en HAP ($\Sigma 16HAP$) des différentes fractions granulaires pour chaque sédiment. Comme pour les sédiments bruts, les matrices de corrélations mettent en évidence, la forte corrélation entre la surface spécifique et le COT des fractions de tous les sédiments. Quant aux corrélations d'une part entre la surface spécifique et la concentration en HAP et d'autre part entre le COT et la concentration en HAP :

- elles sont significatives, positives et fortes pour les sédiments du bassin et du chenal ;
- elles ne sont pas significatives pour les sédiments de la mer chenal ;
- elles sont significatives, mais négatives pour les sédiments de la mer plage.

Tableau 3-5 : Matrice de corrélation entre la surface spécifique BET, la matière organique (COT) et la concentration en HAP pour chaque sédiment étudié.

Bassin	S_{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (µg/kg)
S_{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	0,974	1	
Σ 16 PAH (µg/kg)	0,875	0,797	1
Chenal	S_{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (µg/kg)
S_{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	0,932	1	
Σ 16 PAH (µg/kg)	0,574	0,802	1
Mer chenal	S_{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (µg/kg)
S_{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	0,997	1	
Σ 16 PAH (µg/kg)	-0,214	-0,287	1
Mer plage	S_{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (µg/kg)
S_{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	0,786	1	
Σ 16 PAH (µg/kg)	-0,459	-0,748	1

Ces matrices de corrélation, ainsi que les résultats précédents, montrent d'un côté une similitude de répartition des HAP dans les fractions granulaires des sédiments du bassin et du chenal. Pour ces sédiments, la concentration en HAP croît avec l'augmentation de la teneur en COT qui, elle augmente avec la surface spécifique. Ces tendances sont en accord avec ce qui est généralement retrouvé dans la littérature, soit une augmentation de la teneur en HAP avec la teneur en COT [167]–[169]. D'un autre côté les matrices de corrélation mettent en évidence une autre tendance pour les

sédiments de la mer chenal et la mer plage. Leurs concentrations en HAP ne sont pas ou sont inversement corrélées à la teneur en COT et à la surface spécifique. Quelques études ont démontré qu'il est possible que les HAP soient plus concentrés dans des sédiments constitués de particules de plus grande taille. Ainsi, Ahrens & Depree [167] , ont retrouvé les plus fortes concentrations en HAP dans les fractions grossières (125-250 μm), de même pour Wang et al. [141] dans la fraction supérieure à 250 μm . Ces deux études expliquent ces concentrations élevées en HAP par une forte teneur en matières organiques (COT), ce qui n'est, cependant, pas le cas des sédiments de la mer chenal et mer plage. En effet, comme cela a été vu section IV. 1. 1, ce sont les fractions fines qui contiennent le plus de matière organique : 1,9 % pour la fraction fine et 3,3 % pour la fraction grossière des sédiments de la mer chenal et 2,4 %, 2,8 % et 3,3 % respectivement pour les fractions grossières, intermédiaires et fines des sédiments de la mer plage. Différentes hypothèses peuvent expliquer cette forte teneur en HAP dans les fractions grossières des sédiments de la mer chenal et mer plage :

- la présence de particules fines (<40 μm), restant après le tamisage, dans les fractions grossières et intermédiaires (voir Figure 3-6) qui peuvent être celles qui contiennent plus de HAP ;
- l'adsorption des HAP se fait également sur la fraction minérale [89];
- la nature de la matière organique. En effet, il est possible que la matière organique des sédiments de ces deux zones du port, soit différente de celle des zones du bassin et du chenal et que cette matière organique ait une capacité d'adsorption en HAP plus élevée comme cela a été vu dans la littérature. Effectivement, selon le type de MO, l'adsorption est plus ou moins forte, la MO amorphe (substances humiques ; SH) adsorbe moins fortement les HAP que la MO carbonées (MOC) [37] (cf. Chapitre 1).

Cette dernière hypothèse peut être vérifiée, en comparant les profils de décomposition de la matière organique des différents sédiments bruts et leurs fractions, obtenus par Py-GC/MS. Il est alors possible de déterminer si les mêmes produits de décomposition sont obtenus. Les profils obtenus pour les fractions granulaires des sédiments du bassin, chenal, la mer chenal et la mer plage sont illustrés respectivement Figure 3-29, Figure 3-30, Figure 3-31 et Figure 3-32. Pour les quatre sédiments, les profils de décomposition des différentes fractions granulaires sont les mêmes. Cela indique qu'il n'y a vraisemblablement pas de différence dans de la structure chimique de la matière organique.

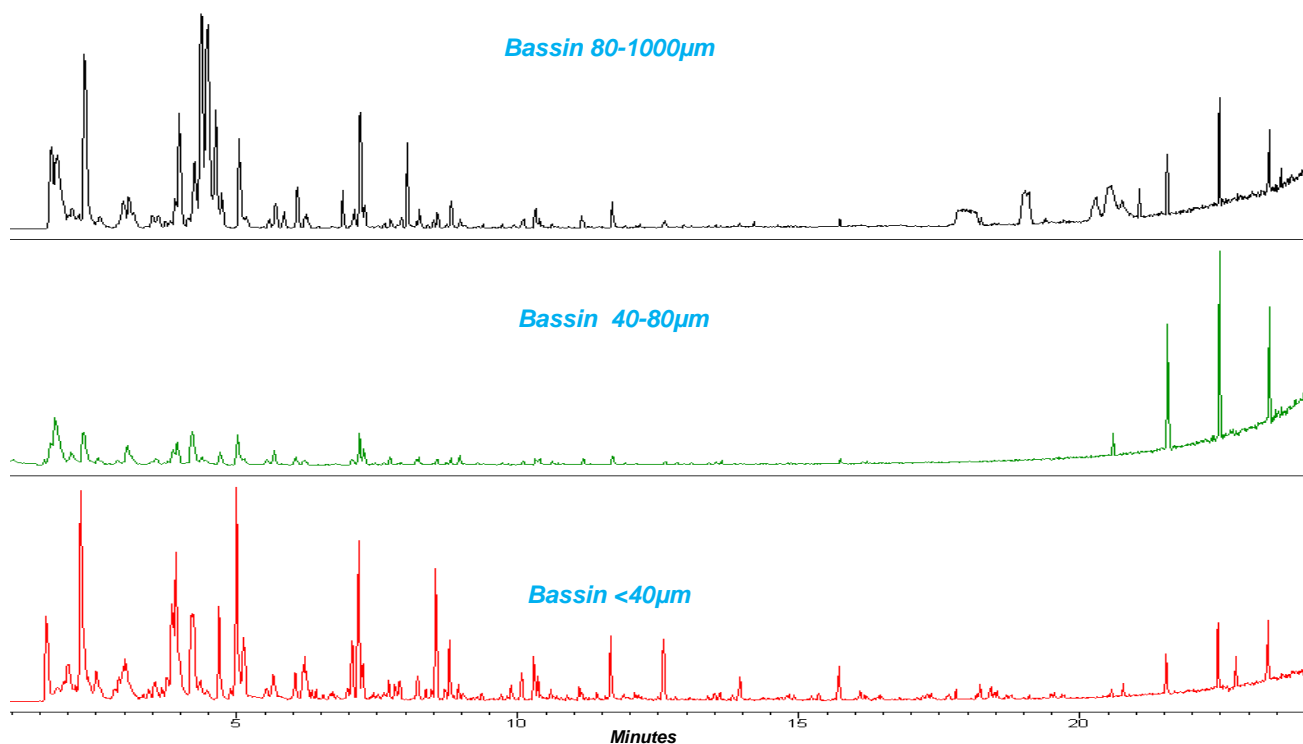


Figure 3-29 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment du bassin obtenus après pyrolyse à 500°C.

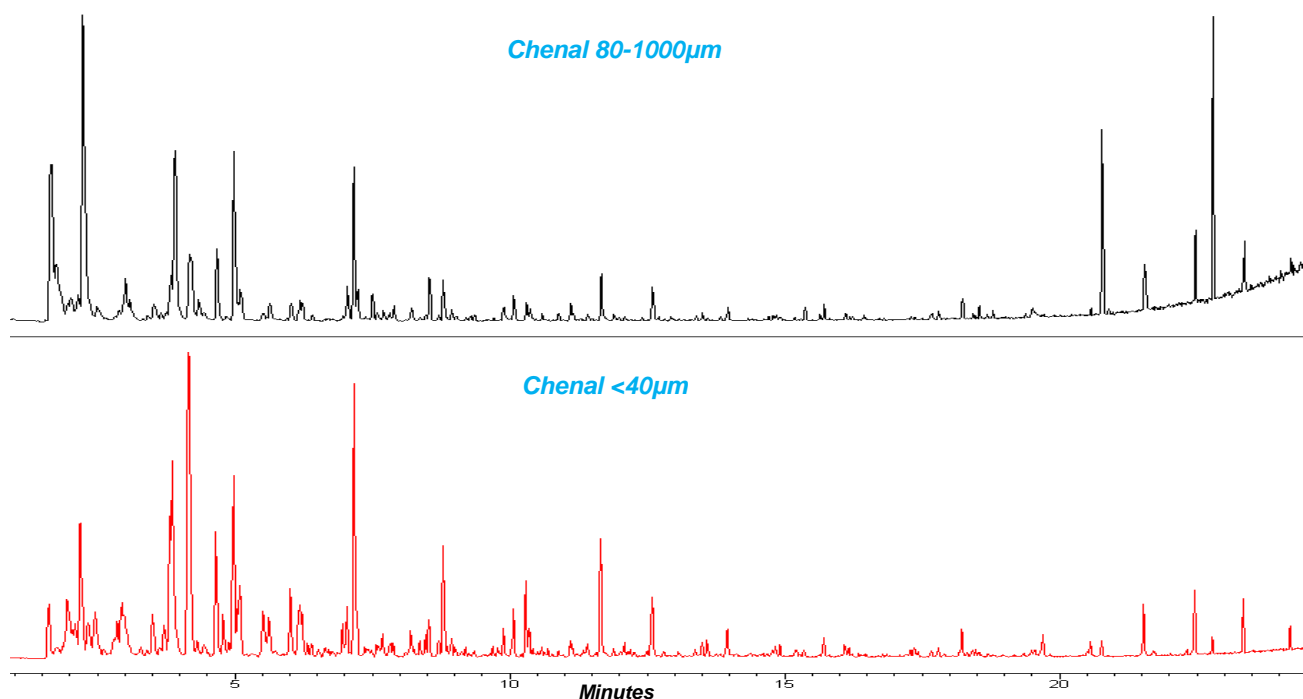


Figure 3-30 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment du chenal obtenus après pyrolyse à 500°C.

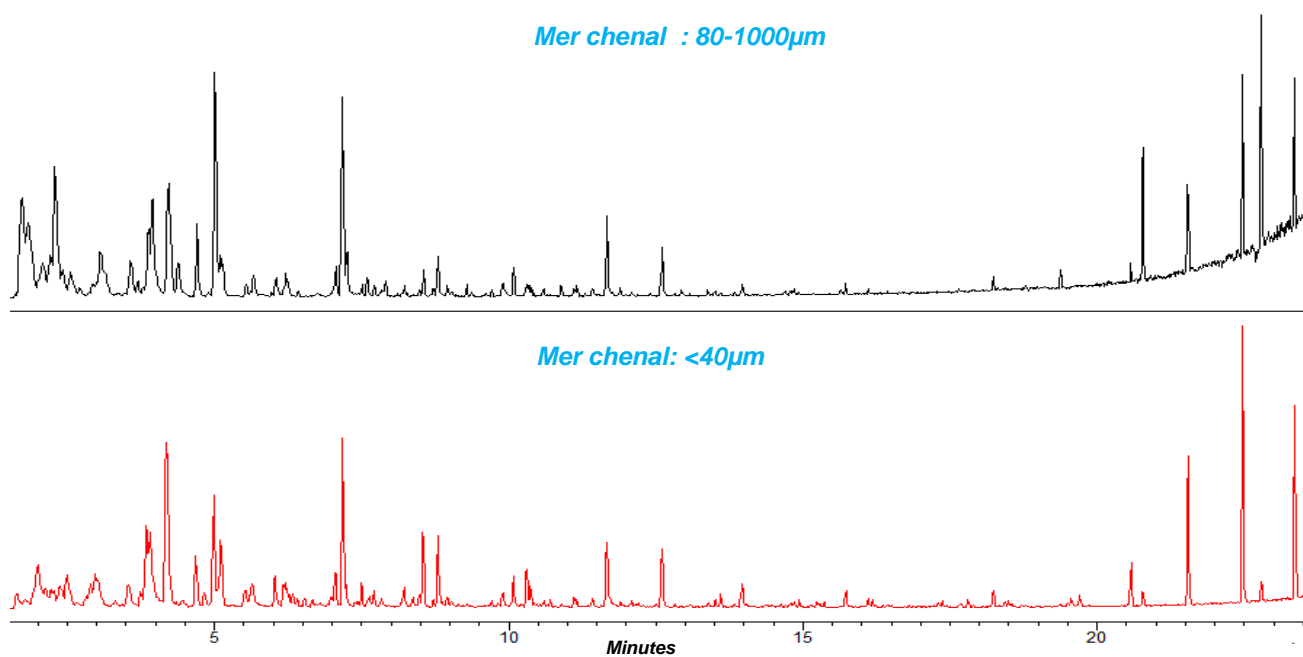


Figure 3-31 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment de la mer chenal obtenus après pyrolyse à 500°C.

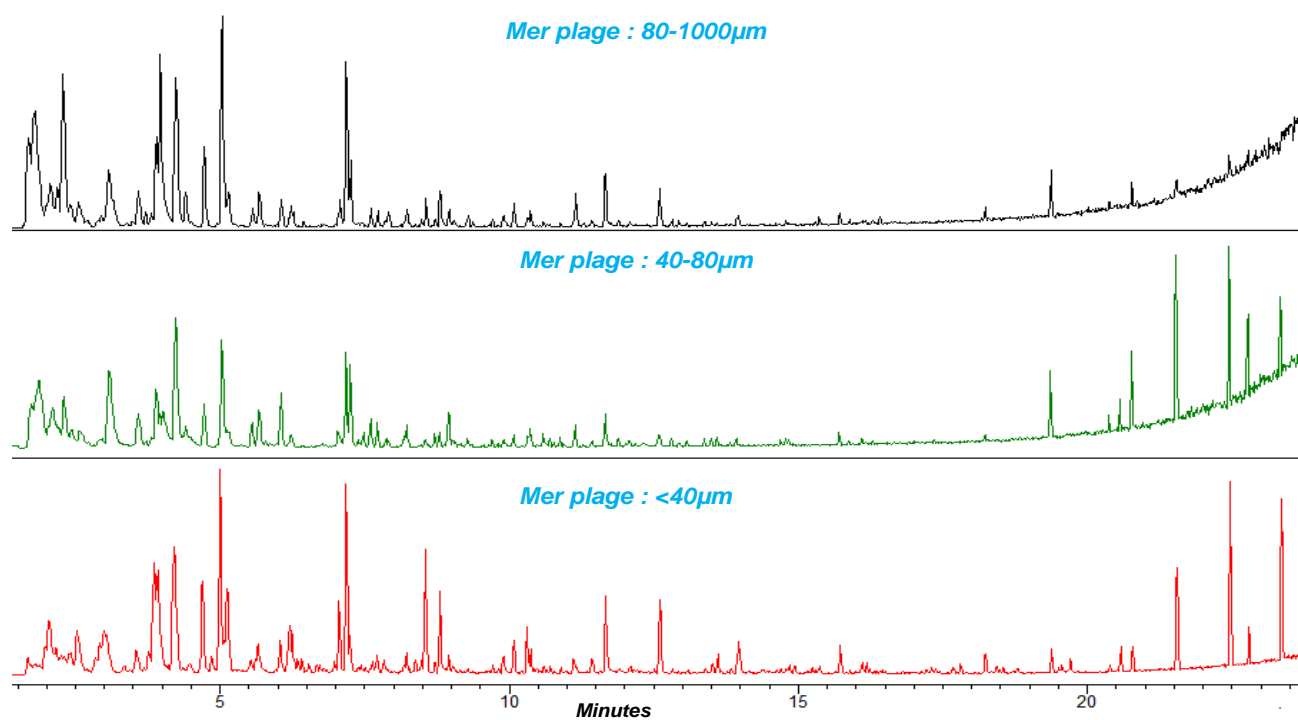


Figure 3-32 : Chromatogrammes des fractions granulaires du sédiment de la mer plage obtenus après pyrolyse à 500°C.

En comparant, les fractions entre elles, à l'aide de matrice de corrélation (Tableau 3-6), la corrélation entre la matière organique (COT) et la concentration en HAP augmente avec la diminution de la taille des particules, le coefficient de corrélation COT/HAP passe de 0,091 pour les fractions grossières, à 0,503 pour les fractions intermédiaires et enfin à 0,674 pour les fractions fines.

Tableau 3-6 : Matrice de corrélation de la surface spécifique BET, de la matière organique (COT) et des HAP par type de fraction granulaire.

Fraction 80-1000 μ m	S _{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (μ g/kg)
S _{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	-0,655	1	
Σ 16 PAH (μ g/kg)	0,653	0,091	1
Fraction 40-80 μ m	S _{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (μ g/kg)
S _{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	-0,644	1	
Σ 16 PAH (μ g/kg)	0,337	0,503	1
Fraction < 40 μ m	S _{BET} (m ² /g)	COT (%)	Σ 16 PAH (μ g/kg)
S _{BET} (m ² /g)	1		
COT (%)	0,657	1	
Σ 16 PAH (μ g/kg)	0,513	0,674	1

V. 3. Origine de la contamination en HAP

Les HAP présents dans le milieu marin peuvent provenir de trois origines distinctes (cf. Chapitre 1) :

- pyrolytique qui correspond à la combustion incomplète à haute température de matière organique telle que le pétrole et la biomasse fossile ;
- pétrogénique, elle inclut tous les déversements de pétrole dans l'environnement, qu'ils soient naturels ou anthropiques ;
- diagénétique précoce, processus qui transforme la matière organique présente dans les dépôts sédimentaires et les roches en pétrole.

En fonction de l'origine, certains HAP se forment préférentiellement. Il existe donc des ratios de concentration entre différents HAP, permettant de définir la source de pollution [7], [73]. Pour cette étude, l'origine des HAP a été déterminée par les ratios suivants : Anthracène/Anthracène+Phénanthrène (Ant/Ant+Phe), Fluoranthène/Fluoranthène+Pyrène (Flu/Flu+Py) et benzo(a)anthracène/(benzo(a)anthracène+chrysène) (BaA)/BaA+Chr). Le Tableau 3-7 regroupe les différents ratios, qui ont été utilisés dans cette étude.

Tableau 3-7 : Valeurs de quelques indices/ratios moléculaires caractérisant l'origine des HAP [73], avec Anthracène (Ant), phénanthrène (Phe), fluorène (Flu), benzo (a) anthracène (BaA) et chrysène (Chr).

Ratios/Indices moléculaire	$\frac{\Sigma\text{HAP légers}}{\Sigma\text{HAP lourds}}$	$\frac{\text{Ant}}{\text{Ant+Phe}}$	$\frac{\text{Flu}}{\text{Flu+Py}}$	$\frac{\text{BaA}}{\text{BaA+Chr}}$
Origine pétrogénique	> 1	< 0,1	< 0,4	< 0,2
Origine pyrolytique (combustion bois/plantes/charbon)	< 1	> 0,1	> 0,5	> 0,35
Autre origines			0,4 < combustion du pétrole < 0,5	0,2 < Mixte < 0,35

Les valeurs des rapports (Ant/Ant+Phe) et (BaA)/BaA+Chr) ont été portées en fonction de celles du rapport (Flu/Flu+Py) pour les sédiments étudiés sur la Figure 3-33 et Figure 3-34. Ce type de représentation « 2D » est efficace pour une mise en évidence graphique de l'origine des HAP au niveau d'un ensemble de prélèvements [7], [73]. D'après la représentation en 2D, les ratios obtenus pour les sédiments du chenal, de la mer chenal et la mer plage, révèlent que les HAP présents ont vraisemblablement une origine pyrolytique (Figure 3-33).

Cette origine pyrolytique résulte vraisemblablement de la combustion de la biomasse (charbon, bois, végétaux, animaux...) mais aussi des retombées atmosphériques (rejets industriels, trafic routier, feux de forêt, résidus de combustion de moteurs de bateaux). Les ratios obtenus pour les sédiments du bassin (Figure 3-33), indiquent une origine pyrolytique, pouvant provenir de la combustion du pétrole ou de la biomasse. Le ratio (Flu/Flu+Py) étant de 0,5, il est difficile de trancher entre une origine pétrogénique et pyrolytique. L'utilisation du ratio BaA/(BaA+Chr) comme illustrés Figure 3-34, met en évidence une origine pétrogénique. Le sédiment du bassin, est donc dominé par une origine pyrolytique, mais dont une partie de la contamination serait liée à une combustion de produit pétrolier, ce qui semblerait cohérent avec la zone de prélèvement (bassin de pêche, donc avec beaucoup de bateaux).

Il faut noter que les indices moléculaires présentés précédemment sont donnés à titre indicatif. L'interprétation des ratios n'est pas directe et généralement insuffisante pour une identification formelle des sources. C'est pour cela qu'il faut aussi une identification des zones de prélèvement au préalable pour affirmer et confirmer les différentes sources de HAP suivant l'industrialisation et l'urbanisation des différentes zones d'études. Cela peut se faire par une investigation historique sur la zone étudiée par exemple.

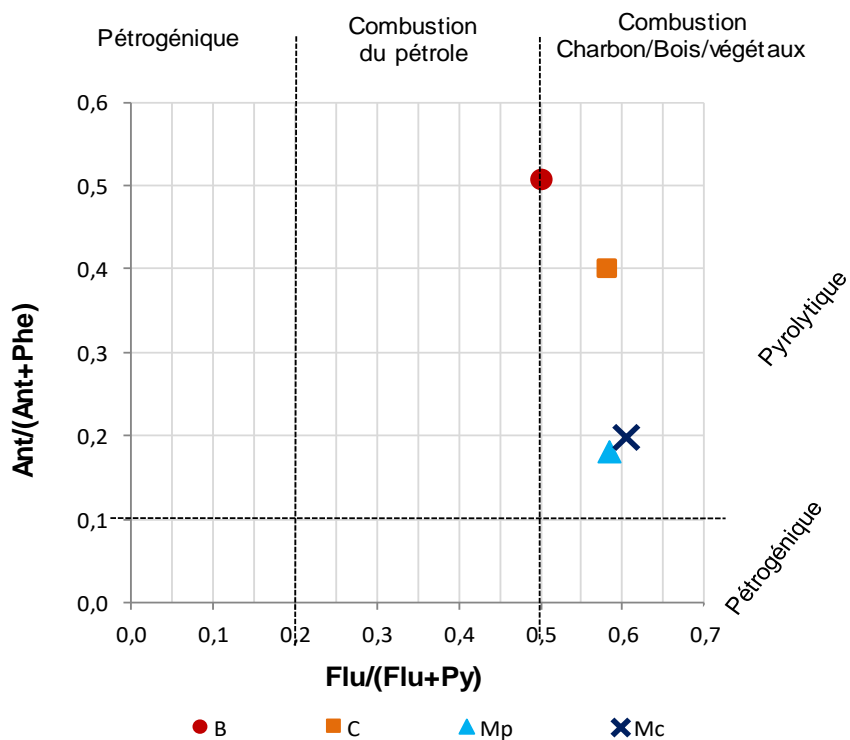


Figure 3-33 : Représentation en 2 dimensions des ratios ($\text{Ant}/\text{Ant}+\text{Phe}$) et ($\text{Flu}/\text{Flu}+\text{Py}$) permettant de déterminer l'origine des HAP présents dans sédiments. Avec : anthracène (Ant), phénanthrène (Phe), fluorène (Flu) et pyrène (Py).

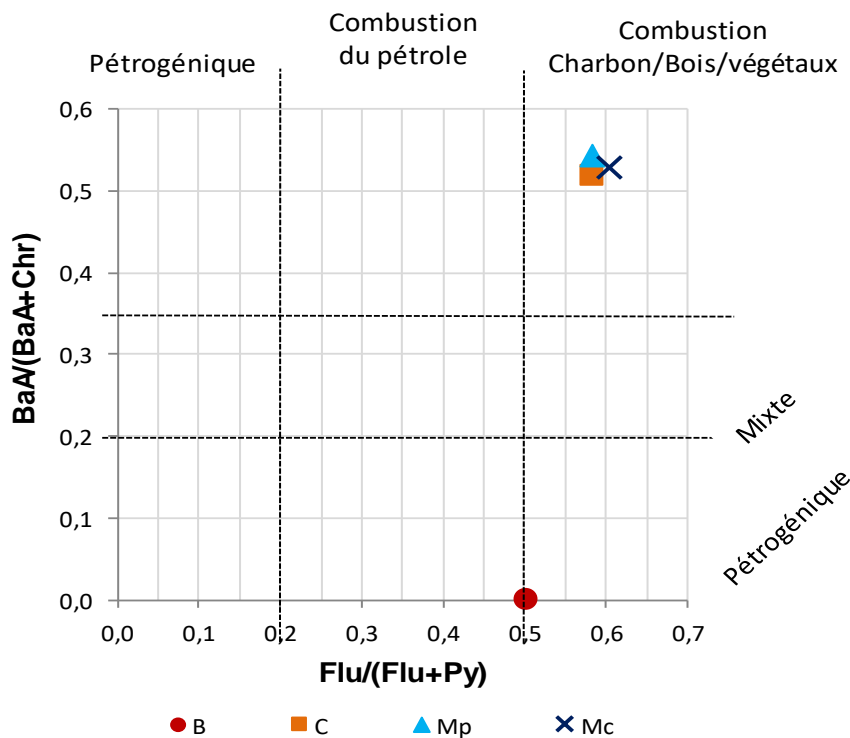


Figure 3-34 : Représentation en 2 dimensions des ratios ($\text{BaA}/\text{BaA}+\text{Chr}$) et ($\text{Flu}/\text{Flu}+\text{Py}$) permettant de déterminer l'origine des HAP présents dans sédiments. Avec : benzo (a) anthracène (BaA) et chrysène (Chr), fluorène (Flu) et pyrène (Py).

VI. Conclusion

La caractérisation et la connaissance de la composition du sédiment, sont indispensables à l'évaluation des modifications s'opérant sur la matrice sédimentaire dans des conditions de dragage et de l'impact sur le milieu environnant. Une approche de caractérisation chimique, physico-chimique et morphogranulaire a été adoptée. La caractérisation de la matrice sédimentaire a consisté en la caractérisation du sédiment dans son ensemble, mais aussi des fractions granulaires issues d'un fractionnement par voie humide des sédiments bruts.

La diversité granulaire des sédiments bruts du Grau du Roi a été mise en évidence : différentes textures de sédiments et observation au MEB de diverses morphologies. Elles ont permis de préciser la spécificité des sédiments des différentes zones du site étudié, ont aussi été mise en lumière. Effectivement, les sédiments provenant de ces zones peuvent être séparées en deux groupes :

- le groupe des sédiments de la mer côté chenal (Mc) et de la mer côté plage (Mp), majoritairement sableux (83 et 83 %) présentant une faible surface spécifique (2,2 et 2,3 m²/g)
- et le groupe des sédiments du port proprement dit, chenal (C) et bassin (B), avec plus de limon (27 et 56 %) présentant une plus grande surface spécifique (3,8 et 4,0 m²/g).

Le fractionnement des sédiments bruts a permis d'obtenir des fractions ayant une granulométrie différente de celle des sédiments bruts, surtout pour les fractions fines (<40 µm). En effet, elles se distinguent par leur forte teneur en argile de 11 à 22 %. Cette forte teneur se traduit par une augmentation de la surface spécifique BET comprise entre 10,0 et 12,6 m²/g. Cependant, il faut noter un fractionnement imparfait, car les fractions grossières et intermédiaires abstenues après tamisage, contiennent encore des particules fines (< 40 µm).

Les sédiments bruts et les fractions granulaires sont composés des mêmes phases minérales : quartz, calcite, clinocllore, muscovite et albite. Le quartz et la calcite ayant été identifiés comme phases majoritaires avec des proportions de 30 à 46 % (quartz) et calcite 23 à 24 % (calcite) dans les sédiments bruts. Bien que la nature des phases minérale soit la même dans tous les sédiments bruts et les fractions, un changement de la composition en fonction de la granulométrie est remarqué. Les sédiments bruts contiennent plus de quartz (30-46 %) que de calcite (23-24 %), contrairement aux fractions fines qui contiennent plus de calcite (25-29 %) que de quartz (18-21 %).

La MO a été estimée dans les sédiments bruts et dans les fractions granulaires. La teneur en MO dans les sédiments bruts est faible et varie très peu, elle est comprise entre 1,7 et 2,1 %, cependant, ces teneurs sont proches de la moyenne des sédiments marins français qui est de 2,6 %. La teneur en MO des fractions granulaires comprise entre 1,8 et 3,9 %, augmente avec la diminution de la taille

des particules, ce qui met en évidence le lien entre la teneur en MO et la granulométrie des sédiments. L'étude de la structure de la MO par Py-CG-SM a permis mettre en évidence quelques composés constituant la MO des sédiments étudiés. Effectivement, à partir des produits de décomposition obtenus, les substances humiques, la cellulose, les protéines ainsi que les lipides ont été identifiés comme constituant la MO des sédiments du Grau du Roi. Des profils de décomposition de la MO similaire ont été obtenus pour les différents sédiments, ce qui signifie que leur matière organique a la même structure chimique.

L'étude de la contamination en HAP des sédiments du port du Grau du Roi a révélé une pollution plutôt modérée, voire faible comparée aux autres sédiments marins méditerranéens. La concentration en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) pour les zones étudiées est comprise entre 496 et 860 $\mu\text{g}/\text{kg}$. L'origine des HAP retrouvés dans les sédiments étudiés a été déterminée comme étant pyrolytique pour tous les sédiments. La distribution des HAP dans les différentes fractions suit deux tendances différentes selon les sédiments :

- d'une part les sédiments du bassin et du chenal pour lesquels, la concentration en HAP augmente avec la diminution de la taille des particules. Pour ces sédiments les corrélations entre COT/HAP et surface spécifique/HAP sont significatives, positives et fortes. Ces corrélations sont en accord avec la littérature.
- d'autre part les sédiments de la mer chenal et mer plage pour lesquels, la concentration en HAP augmente avec l'augmentation de la taille des particules. Pour ces sédiments les corrélations entre COT/HAP et surface spécifique/HAP sont significatives, mais négatives pour les sédiments de la mer plage tandis que les corrélations ne sont pas significatives pour les sédiments de la mer chenal. Ces corrélations négatives entre le HAP, COT et surface spécifique, ne sont pas communément retrouvées dans la littérature. Cependant, quelques études ont démontré que pour de faible quantité de matière organique, la corrélation entre la quantité en HAP, le teneur en MO et la surface spécifique peuvent être négative.

La combinaison de différentes caractéristiques des sédiments, pour étudier la répartition des HAP, a permis de mieux comprendre la répartition des HAP dans les sédiments. Ce travail de caractérisation axé sur les aspects chimiques et granulaires de la phase solide du sédiment, de par son caractère interdisciplinaire, enrichit et complète les approches chimiques et physico-chimiques généralement utilisées dans les travaux de recherches sur les sédiments. Il servira de socle expérimental à l'étude des interactions entre les matières organiques et phases minérales (Chapitre 4) et l'étude du comportement à la (re)sédimentation des sédiments, la mobilisation de la pollution organique (0).

Chapitre 4 : Etude des interactions entre les matières organiques et les phases minérales modèles

I. Introduction

Afin de mieux comprendre les tendances observées dans le chapitre précédent, l'adsorption, l'un des mécanismes régissant les interactions du système sédiment/eau/HAP, a été étudié. L'un des processus susceptibles d'avoir une incidence sur les interactions entre les divers composants du système sédiment/eau/HAP est les mécanismes d'adsorption/désorption. Dans le cadre de cette étude, seul le mécanisme d'adsorption a pu être étudié.

Ainsi, dans cette partie, nous avons investigué les paramètres pouvant influencer les interactions matières organiques / phases minérales /HAP dans des conditions contrôlées. Pour ce faire, l'adsorption de la MO par différentes phases minérales a été investiguée. Ainsi, que l'adsorption d'un HAP, le pyrène, par différents matériaux modèles modulant la composition du sédiment.

II. Rappel de la composition des sédiments du Grau du Roi

L'étude de l'interaction entre les composants du sédiment marin est réalisée avec des matériaux modèles dont les caractéristiques reflètent celles des sédiments marins réels, notamment les sédiments du port du Grau du Roi. Ainsi, dans cette partie un bref rappel des caractéristiques des sédiments du Grau du Roi est effectué (détails de la caractérisation dans le Chapitre 1).

II. 1. Granulométrie

Les échantillons de sédiments issus du port du Grau du Roi, ainsi que leurs fractions granulaires obtenues après un tamisage humide, offrent une grande diversité granulaire comme on peut le voir sur la Figure 3-5. Les sédiments et leurs fractions ont été classés selon leurs paramètres granulaires, en deux groupes :

- les sédiments limoneux et argileux et qui ont une grande surface spécifique ($>10 \text{ m}^2/\text{g}$) : toutes les fractions fines ($<40 \mu\text{m}$).
- les sédiments sableux et limoneux, dont la surface spécifique BET est inférieure à $4 \text{ m}^2/\text{g}$: les sédiments bruts, fractions intermédiaires ($40\text{-}80 \mu\text{m}$) et grossières ($80\text{-}1000 \mu\text{m}$) dont le taux de sables peut varier de 25 à 85 %.

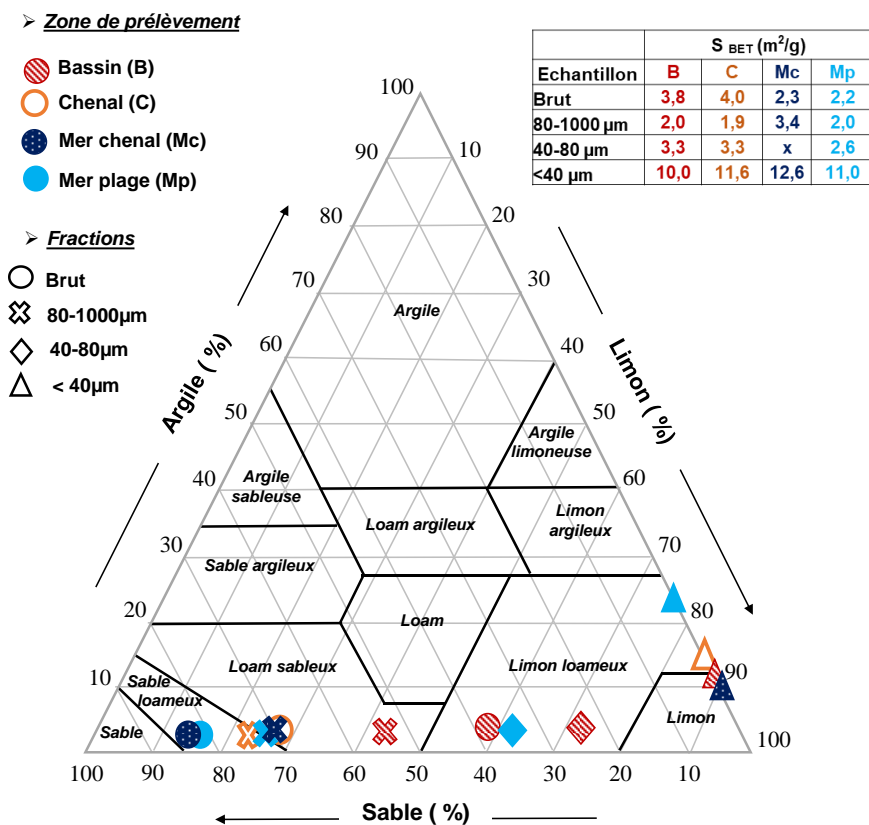


Figure 4-1 : Représentation des fractions granulaires dans le triangle des textures de l'USDA et leurs surfaces spécifiques BET.

II. 2. Composition chimique et minéralogique

Les sédiments bruts et les fractions granulaires sont composés des mêmes phases minérales : quartz, calcite, clinocllore, muscovite et albite. Pour tous les sédiments bruts, il y a plus de quartz (30-46 %) que de calcite (18-24 %). A l'inverse, pour les fractions fines, il y a plus de calcite (25 % à 29 %) que de quartz (18 % à 21 %). Le Tableau 4-2, regroupe les caractéristiques chimiques telles que la teneur en matière organique (COT) et la concentration en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$) des sédiments.

La MO dans les sédiments bruts varie très peu. Elle est comprise entre 1,7 et 2,1 %, tandis que celle des fractions granulaires est comprise entre 1,8 et 3,9 %. Les substances humiques, la cellulose, les protéines ainsi que les lipides ont été identifiés comme constituant la MO des sédiments du Grau du Roi, par Py-CG/SM. La concentration en HAP ($\Sigma 16\text{HAP}$), pour les zones étudiées, est comprise entre 496 et 860 µg/kg.

Tableau 4-1 : Récapitulatif des caractéristiques des fractions granulaires et des sédiments bruts du port du Grau du Roi.

Echantillons		S _{BET} (m ² /g)	COT (%)	COT/S _{BET} (g/m ²)	∑16 PAH (µg/kg)	∑ 16 PAH/COT (g/m ²)	∑16 PAH/S _{BET} (ng/m ²)
Bassin	Brut	3,8	2,0	0,5	491	243	128
	80-1000µm	2,0	1,7	0,8	396	230	193
	40-80µm	3,3	2,0	0,6	320	158	97
	< 40µm	10,0	2,5	0,3	635	250	64
Chenal	Brut	4,0	2,1	0,5	501	236	126
	80-1000µm	1,9	2,2	1,1	532	243	276
	40-80µm	3,3	2,7	0,8	1001	370	306
	< 40µm	11,6	3,9	0,3	992	257	86
Mer chenal	Brut	2,3	2,0	0,9	556	281	245
	80-1000µm	2,3	1,9	0,8	1312	709	583
	40-80µm	Fraction non obtenue lors du tamisage					
	< 40µm	12,6	3,3	0,3	792	238	63
Mer plage	Brut	2,2	1,7	0,8	860	511	390
	80-1000µm	2,0	2,2	1,1	1043	479	526
	40-80µm	2,6	2,8	1,1	418	148	162
	< 40µm	11,0	3,3	0,3	539	162	49

III. Choix et caractérisation des matériaux modèles

Le choix des matériaux modèles a été fait en se basant sur la littérature, mais aussi sur la composition des sédiments du Grau du Roi étudiés. Un sédiment étant constitué d'une phase minérale, d'une phase organique et d'un liquide [28]. Les matériaux modèles suivants ont été choisis :

- pour la phase minérale : le quartz (Qz) et la calcite (Ca) ont été sélectionnés car ils sont les constituants majoritaires des sédiments du Grau du Roi et qu'ils sont souvent utilisés dans la littérature, ce qui permettra d'avoir des points de comparaison [102], [170], [171] ;
- pour la phase organique : l'acide humique (AH) (Sigma Aldrich), a été choisi car souvent utilisé dans les études d'interaction de la phase organique avec les polluants [12], [172], [173] ;
- pour la phase liquide : l'eau de mer synthétique (EMS) a été choisie comme milieu salin. L'eau milliQ (EMQ), une eau ultra purifiée, a aussi été utilisée comme milieu non salin ;
- pour les polluants (HAP) : le pyrène (Sigma Aldrich) a été choisi comme HAP modèle car il est présent dans les sédiments du Grau du roi étudiés et il est l'interface entre les HAP lourds et les HAP légers, il a donc des propriétés intermédiaires entre les HAP lourds et légers. De plus, le pyrène est l'un des HAP les plus souvent utilisée dans la littérature [89], [98], [100], [102], [105].

III. 1. Détermination des paramètres granulaires

Les caractéristiques granulaires des matériaux modèles utilisés sont présentées sur la Figure 4-2 pour les distributions granulométriques et sur la Figure 4-3, pour les surfaces spécifiques.

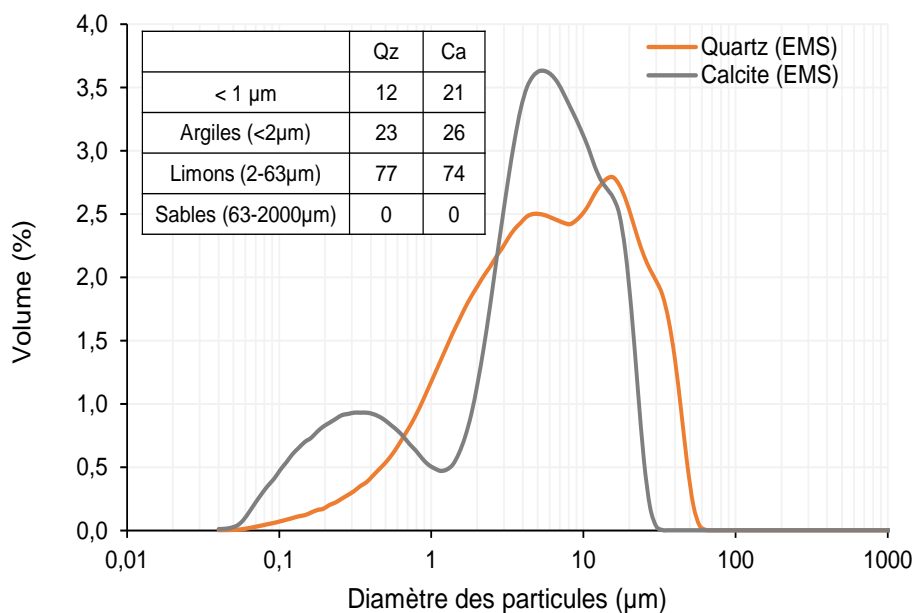


Figure 4-2 : Distribution de taille du quartz (Qz) et de la calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique (EMS) .

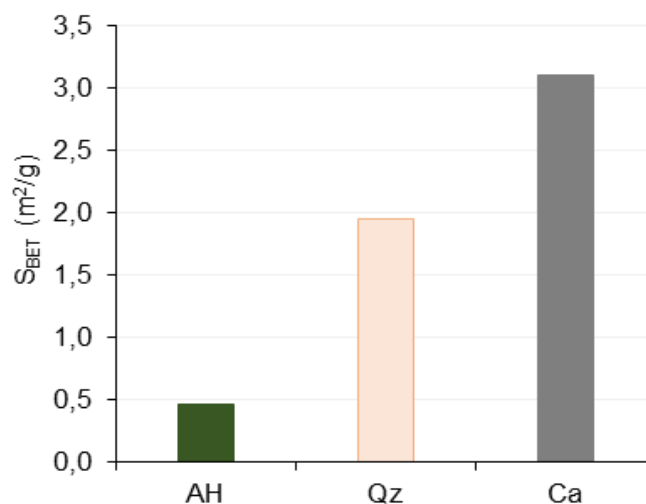


Figure 4-3 : Surface spécifique BET des matériaux modèles : l'acide humique (AH), le quartz (Qz) et la calcite (Ca).

III. 2. Caractérisation chimique

L'analyse des phases minérales par DRX, révèle la pureté des deux phases choisies pour cette étude, comme cela peut être observé sur les diffractogrammes présentés sur la Figure 4-4 et Figure 4-5 pour lesquels aucune autre phase que le quartz et la calcite n'a été identifiée.

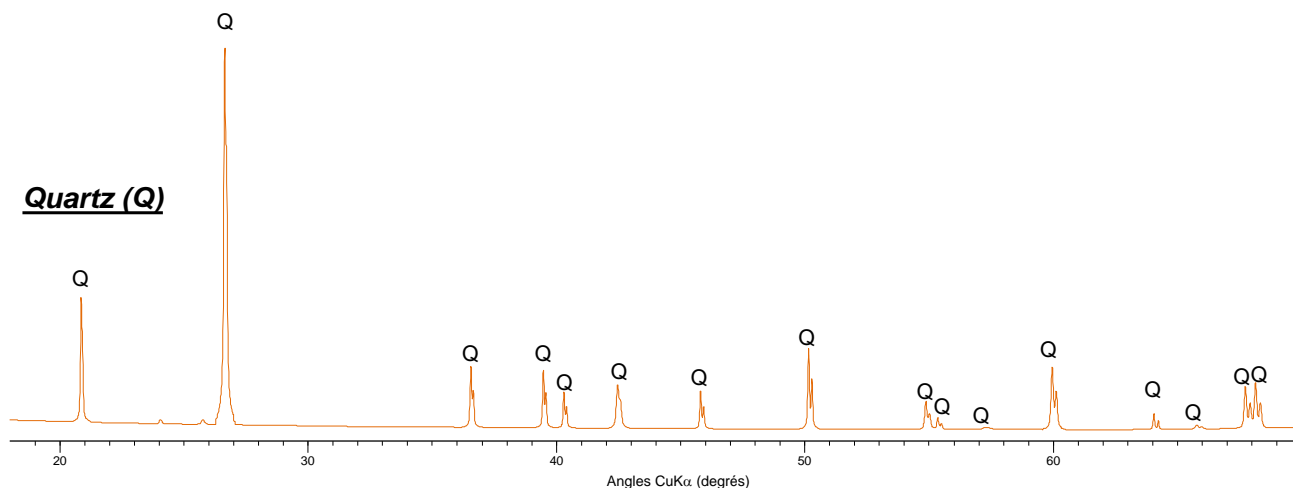


Figure 4-4 : Diffractogramme du quartz.

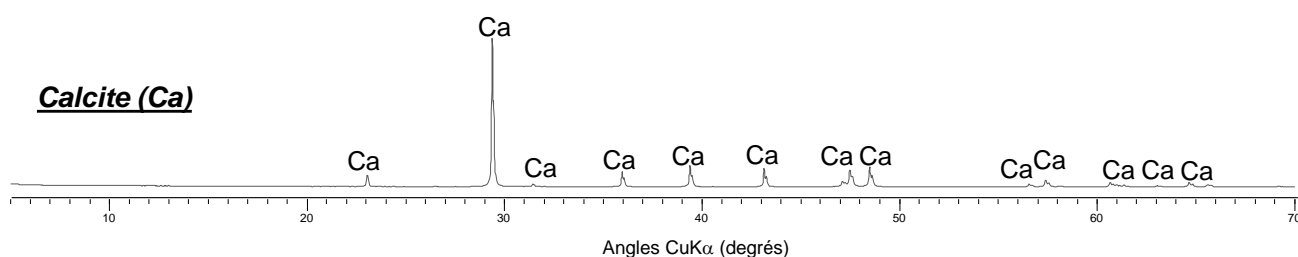


Figure 4-5 : Diffractogramme de la calcite.

D'après l'analyse élémentaire présentée sur la Figure 4-6, l'AH utilisé est majoritairement composé de matière organique de par sa forte proportion en atome de carbone (C) (54 %) et d'oxygènes (O) (29 %). L'AH contient aussi quelques impuretés minérales (<4 %) : silicium (Si), sodium (Na), aluminium (Al), chlore (Cl), potassium (K), fer (Fe), calcium (Ca), soufre (S), titane (Ti) et magnésium (Mg). L'analyse de la structure chimique, par décomposition thermique de l'AH réalisée par Py-CG/SM, révèle une composition hétérogène. Effectivement, le profil de décomposition obtenu montre une variété de composés tels que : esters, cétones, acides carboxyliques, phénols, composés aliphatiques et amines. Les composés de décomposition identifiés pour l'AH étudié sont en concordance avec la structure chimique de l'AH proposé par Steveson [31] et illustrée sur la Figure 4-8.

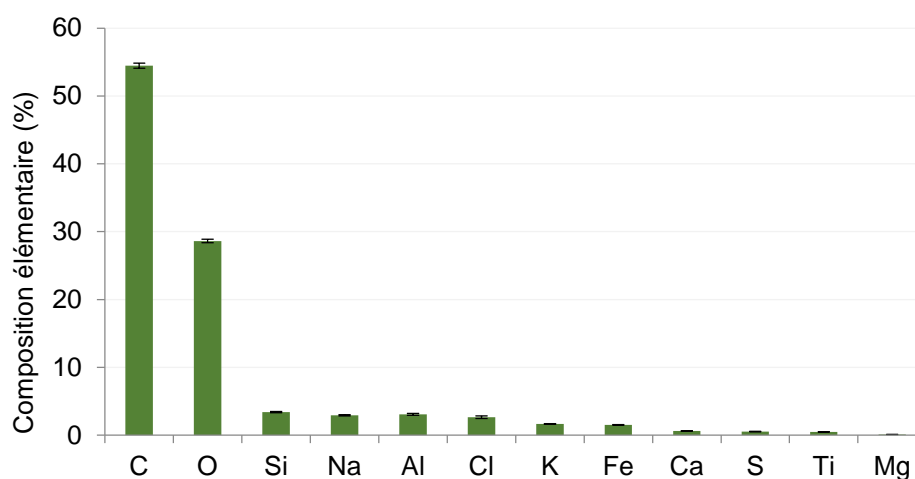


Figure 4-6 : Composition élémentaire de l'acide humique.

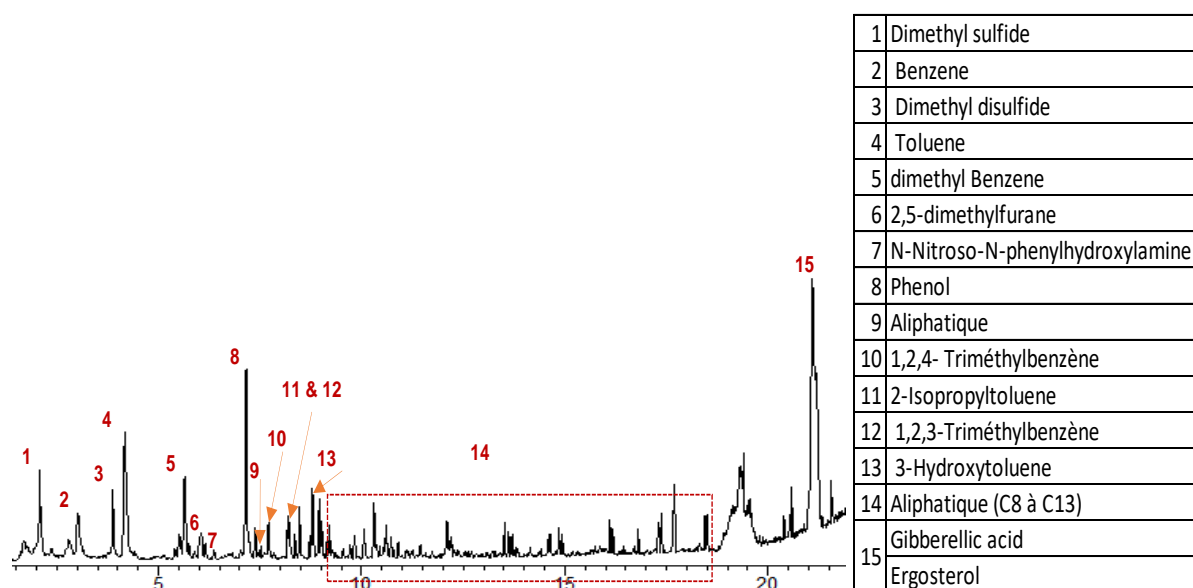


Figure 4-7 : Profils de décomposition et liste des produits de décomposition de l'acide humique obtenus par GC-MS suite à une pyrolyse à 500°C.

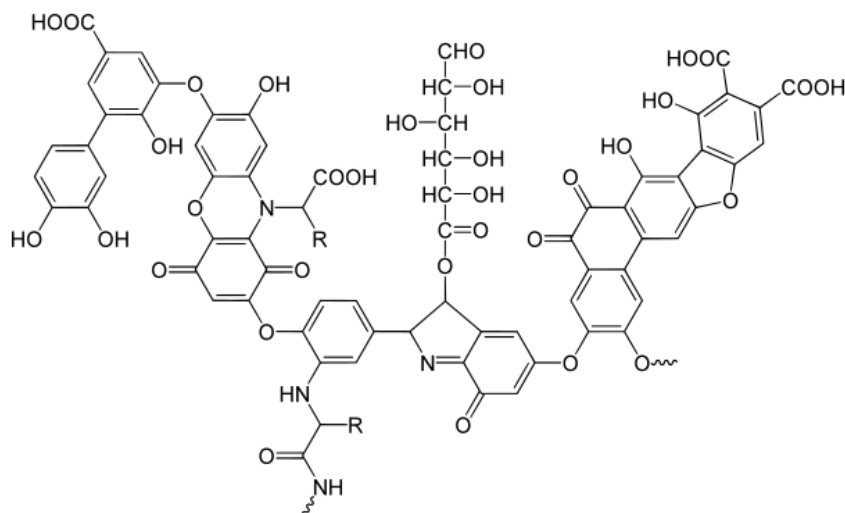


Figure 4-8 : Structure chimique de l'acide humique proposé par Stevenson [31].

IV. Etude de l'adsorption des acides humiques sur les phases minérales modèles

L'étude a été réalisée avec le quartz (Qz) et la calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique (EMS) et aussi dans l'eau milliQ (EMQ) afin de faire varier la conductivité ionique du milieu d'étude. Quatre échantillons ont été préparés pour cette étude :

- Tem : AH dans l'EMS → Témoin de l'étude de l'adsorption de l'AH dans un milieu de forte conductivité ionique
- CaEMS : Ca + l'AH dans l'EMS → Etude de l'adsorption de l'AH par la calcite dans un milieu de forte conductivité ionique
- QzEMS : Qz + l'AH dans l'EMS → Etude de l'adsorption de l'AH par le quartz dans un milieu de forte conductivité ionique
- QzEMQ : Qz + l'AH dans l'EMQ → Etude de l'adsorption de l'AH par le quartz dans un milieu de faible conductivité ionique.

La Figure 4-9 montre le suivi au cours du temps de l'AH (représenté par la valeur de COT) non adsorbé par les phases minérales modèles, pour les quatre échantillons préparés. Les barres représentant les écart types sur la mesure, montre une plus grande incertitude sur les mesures de COT dans l'EMS. Cela est dû à la forte teneur en sel, qui influe sur la mesure.

Une période entre 0 et 11 h durant laquelle, le COT varie et atteint un maximum avant de commencer à diminuer peut être observées sur les courbes d'adsorption de l'AH. Il semblerait qu'il y ait une période de latence, durant laquelle, l'AH se solubilise. Au-delà des 11 h de solubilisation de l'AH, une

diminution du COT peut être constatée pour tous les échantillons sauf le témoin. Effectivement, la concentration en COT, ne semble pas évoluer de façon significative. On peut donc en déduire qu'il y a adsorption de l'AH.

Ainsi, pour le calcul de la quantité de COT adsorbée par les minéraux au cours du temps, la concentration en COT à 11 h a été prise comme concentration initiale. Pour calculer la quantité d'AH adsorbée, l'Equation 4-1 a été utilisée.

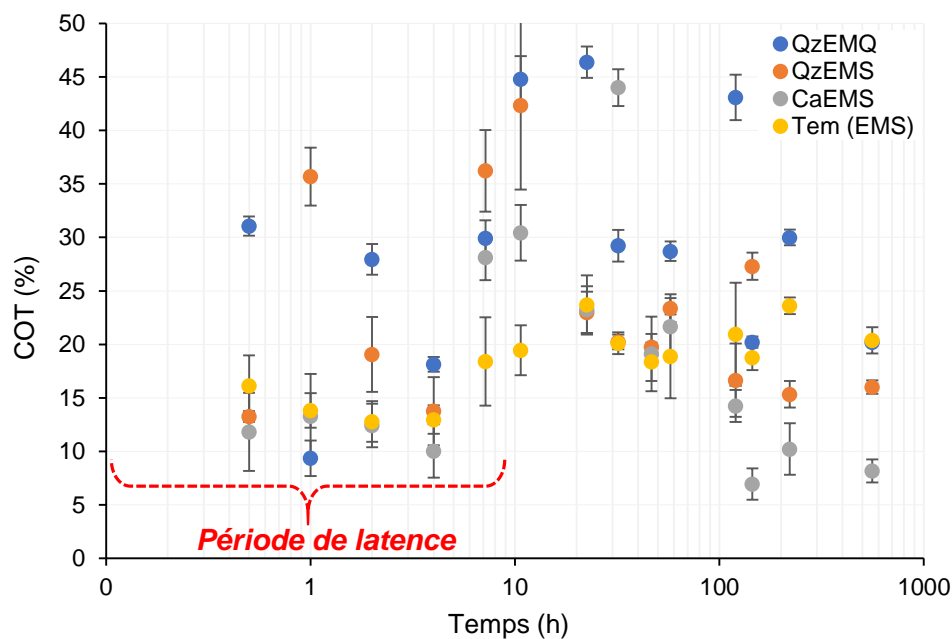


Figure 4-9 : Suivi du COT restant dans l'eau au cours de l'étude d'adsorption de l'AH par le quartz (Qz) et la calcite (Ca) dans l'eau milliQ (EMQ) et l'eau de mer synthétique (EMS). Tem = témoin de l'étude d'adsorption.

$$\frac{C_{ads}}{C_{11}} = \frac{COT_{11} - COT_t}{COT_{11}} \quad \text{Equation 4-1}$$

Avec :

COT₁₁ : Carbone Organique Total initial

COT_t : Carbone Organique Total à un instant « t »

C_{ads} : Concentration adsorbé

C₁₁ : Concentration initiale (à t = 11 heures)

IV. 1. Influence de la force ionique

L'étude de l'influence de la force ionique sur l'adsorption de l'AH sur le quartz a été effectuée dans deux milieux de conductivités très différentes. L'eau de mer synthétique à 45 mS/cm (salinité de 35) représente le milieu marin qui est salin (entre 35 et 38) [43]. L'eau milliQ dont la conductivité est à 1 mS/cm représente un milieu non salin. Le pH a été fixé à 7,0 dans l'EMS comme c'est généralement le cas en milieu marin [6], [43] et à 6,5 dans l'EMQ.

L'évolution de la quantité d'AH adsorbée par le quartz dans l'EMS et l'EMQ, ainsi que l'évolution du pH et de la conductivité au cours du temps (sur la période étudiée de 11 heures à 23 jours) sont présentées sur la Figure 4-10. La conductivité et le pH n'évoluent pas de façon significative tout au long de l'étude. Dans l'EMS la conductivité varie entre 45 et 47 mS/cm et dans l'EMQ reste à 2 mS/cm. Le pH varie dans l'EMS entre 6,2 et 7,3 et dans l'EMQ entre 7,6 et 8,4. De plus, le pH dans l'EMQ (pH moyen de 7,8) est supérieur au pH dans l'EMS (pH moyen de 6,9). Cette légère variation de pH peut être due à déprotonation des groupement carboxyliques et phénoliques présents dans la structure moléculaire de l'acide humique (cf. section III. 2) dont la large gamme de pKa est de 4 à 8 pour les acides carboxyliques et de 8 à 11 pour les acides phénoliques [174].

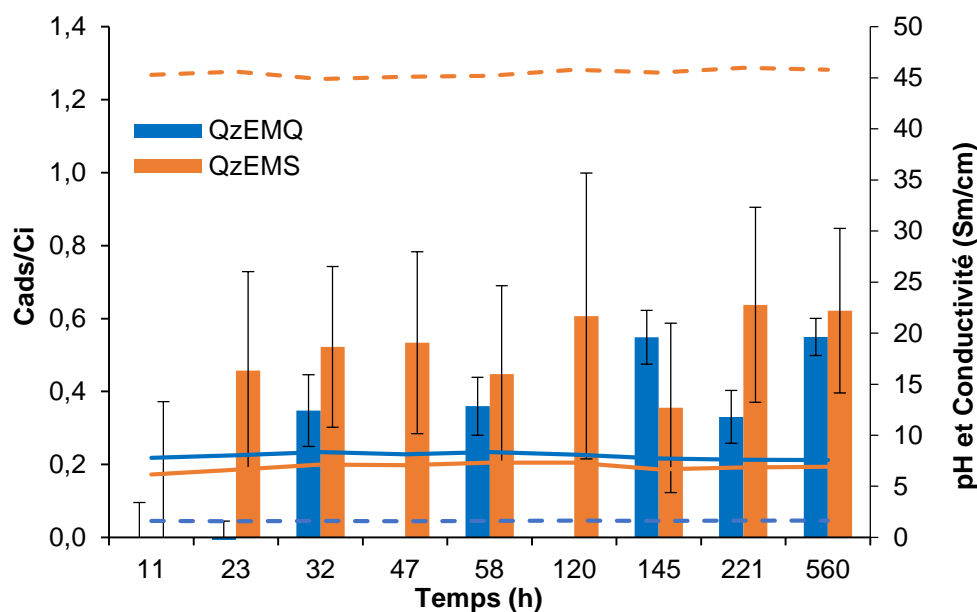


Figure 4-10 : Evolution de la quantité d'acide humique adsorbée (histogramme) par le quartz (Qz) dans l'eau milliQ (EMQ) et l'eau de mer synthétique (EMS) en fonction du pH (traits pleins) et de la conductivité (pointillés) au cours du temps.

Les cinétiques d'adsorption de l'AH par le quartz dans l'EMS et l'EMQ sont présentées respectivement sur la Figure 4-11a et Figure 4-11b. Dans les deux cas, il y a adsorption de l'AH par le quartz. Selon Jada et al. [171], il est probable que les forces électrostatiques et les interactions

hydrophobes soient fortement impliquées dans le mécanisme d'adsorption de l'AH sur la surface du quartz. Dans ce processus d'adsorption, les groupes fonctionnels HA sont principalement impliqués dans l'interaction électrostatique avec les groupements hydroxyle de surface du quartz. La partie hydrophobe de l'AH permet à l'AH de s'accumuler sur la surface du minéral par des interactions hydrophobes.

Dans l'EMS et l'EMQ, l'équilibre d'adsorption semble être atteint à partir de quelques jours : respectivement 221 h (9,2 jours) pour 64 % d'AH adsorbés dans EMS et 145 h (6 jours) pour 55 % d'AH adsorbés dans EMQ. Toutefois, une forte augmentation de la force ionique semble favoriser l'adsorption de l'AH sur le quartz, car dans l'EMS, 9 % supplémentaires ont été adsorbés.

Selon la littérature [171], [174], [175], l'augmentation de la force ionique conduit à une diminution de la charge de surface de l'AH et du quartz, induisant ainsi une augmentation de l'adsorption de l'AH par le quartz. De plus, une diminution du pH, favorise aussi l'adsorption de l'AH [171]. Dans le cas de l'EMS ces deux conditions sont réunies : la conductivité de l'EMS (45 mS/cm) est 22 fois supérieure à celle dans l'EMQ (2 mS/cm) et le pH (6,2-7,3) également inférieur à celui de l'EMQ (7,6 et 8,4).

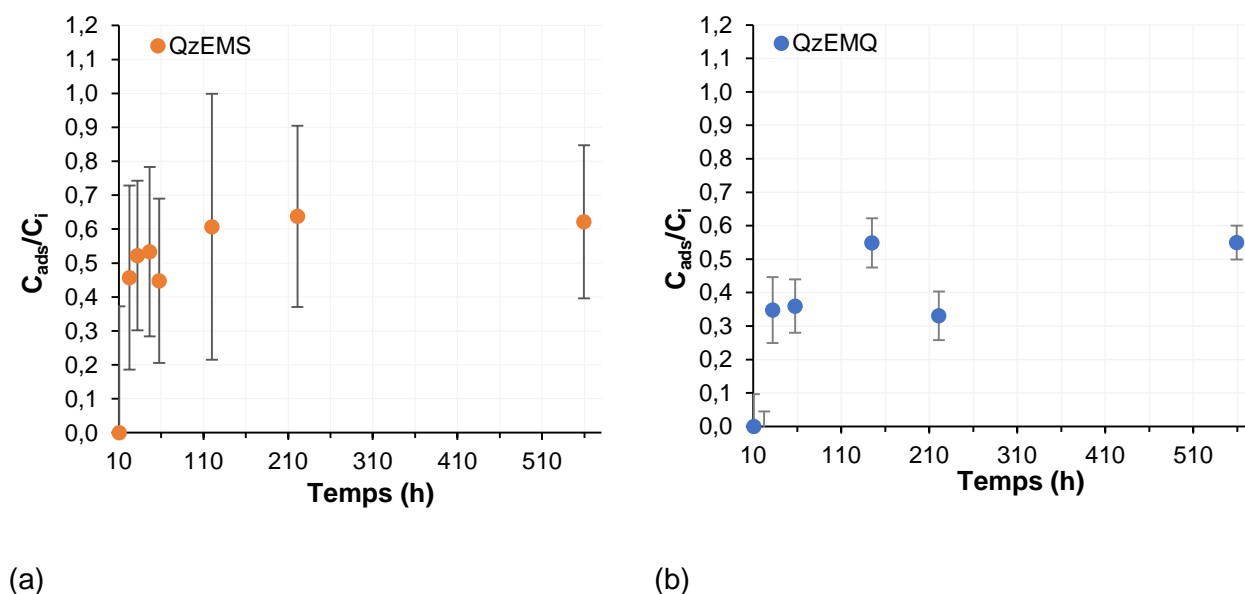


Figure 4-11 : Cinétique d'adsorption de l'acide humique par le quartz (Qz) dans l'eau de mer synthétique (EMS) (a) et dans l'eau milliQ (EMQ) (b).

Pour les deux cas étudiés, la détermination de quantité d'AH adsorbée par le quartz a été faite en déterminant la quantité de carbone total (CT) des échantillons à l'aide du COT-mètre (voie solide). Les quantités d'AH adsorbées étant assez faibles en masse, le choix de déterminer le CT plutôt que le COT a été réalisé, afin de s'affranchir de l'étape d'acidification nécessaire pour déterminer le COT, cette étape étant source de plus d'incertitude sur la mesure.

Les échantillons solides ont été récupérés à la fin de la cinétique, lyophilisés puis analysés au COT-mètre. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 4-12. Seul l'AH contient du carbone à un taux de 60 %. Le quartz avant l'adsorption des HA ne contient pas de carbone. Cependant, il n'y pas de CT retrouvé dans l'échantillon QzEMS après la cinétique, pas de carbone quantifié. Cela signifie que les quantités d'AH adsorbées sont très faibles et inférieures à la limite de détection du COT-mètre.

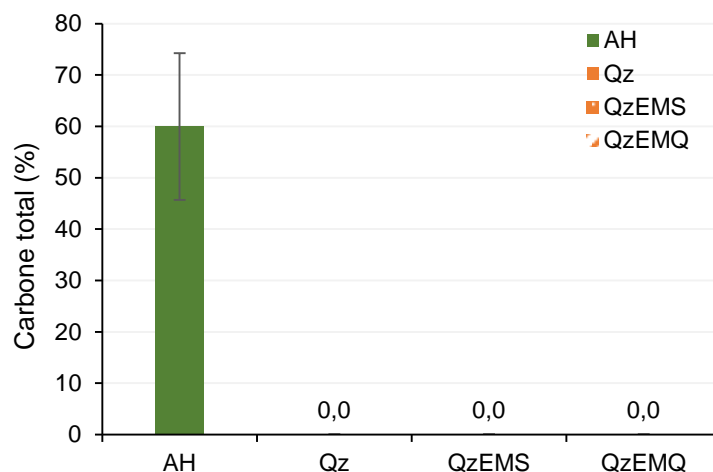


Figure 4-12 : Teneurs en Carbone Total (CT) de l'acide humique (AH) et du quartz (Qz) initiales et celles du quartz dans l'eau de mer synthétique (QzEMS) et dans l'eau millQ (QzEMQ) à la fin de la cinétique.

IV. 2. Influence de la nature de la phase minérale

Pour l'étude de l'influence de la nature de la phase minérale, l'adsorption de l'AH sur le quartz et la calcite dans l'EMS a été réalisée. Les paramètres du milieu ont été fixés à 45 mS pour la conductivité et 7 pour le pH. L'évolution de la quantité d'AH adsorbée par le quartz et la calcite dans l'eau de mer synthétique (EMS), ainsi que celle du pH et de la conductivité au cours du temps (sur la période de 11 à 540 heures) sont présentées sur la Figure 4-13. Comme précédemment, la conductivité semble ne pas évoluer de façon significative tout au long de l'étude. Dans les deux cas (quartz ou calcite), elle reste comprise entre 45 et 47 mS/cm. Le pH varie entre 6,2 et 7,5, comme expliqué section IV. 1, cette variation pouvant être due aux groupements carboxyliques et phénoliques de l'AH. Cependant, dans le cas de la calcite, le pH peut avoir une influence sur la forme de la calcite et dans l'eau. Effectivement, la partie carbonate de la calcite dans l'eau peut former des couples acide/base : CO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ dont le pK_{a1} est de 6,4 et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ dont le pK_{a2} est de 10,3 [29]. Notre étude est réalisée à pH compris entre 6,2 et 7,5, ce qui signifie que la calcite est protonée à sa surface.

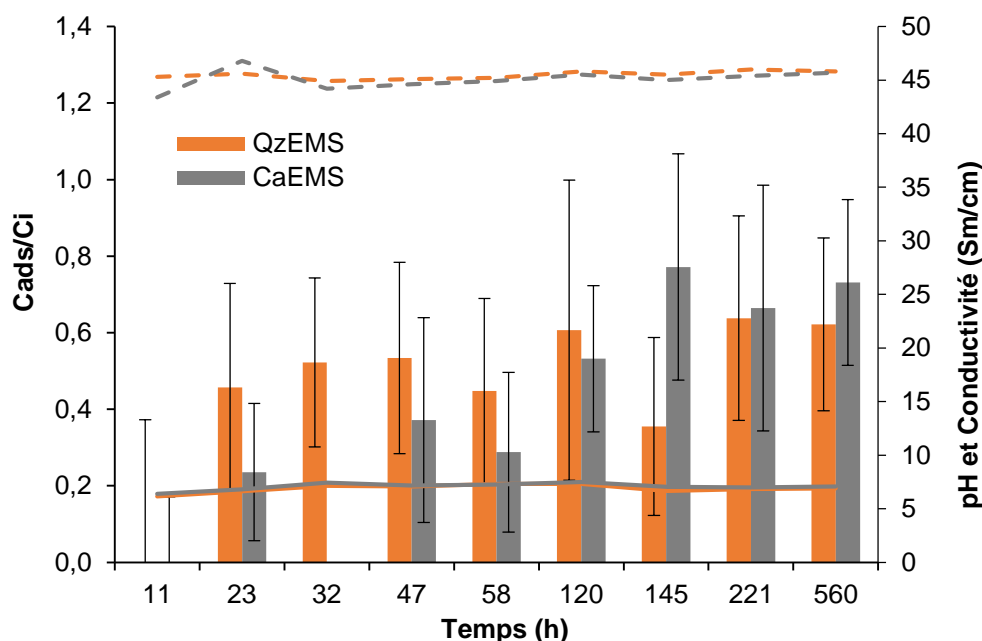
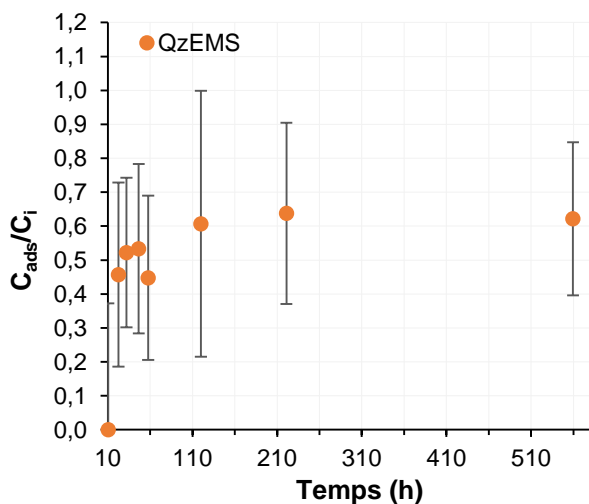


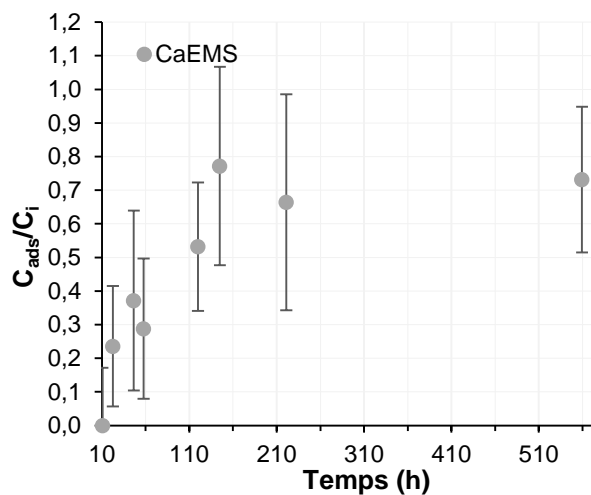
Figure 4-13 : Evolution de la quantité d'AH adsorbée (histogramme) par le quartz (Qz) et la calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique (EMS), du pH (traits pleins) et de la conductivité (pointillés) au cours du temps.

Les cinétiques d'adsorption de l'AH par le quartz et la calcite dans l'EMS sont présentées respectivement sur la Figure 4-14a et Figure 4-14b. Dans les deux cas, il y a adsorption de l'AH par les deux minéraux. Pour le quartz, l'équilibre d'adsorption semble être atteint à 221 h (9,2 jours) pour 64 % d'AH adsorbé. Tandis que pour la calcite, l'équilibre d'adsorption semble être atteint à 145 h (6 jours) pour 77 % d'AH adsorbés. L'équilibre est atteint, plus rapidement pour le quartz que pour la calcite. Cependant, la concentration en AH adsorbée par la calcite est supérieure avec 13 % d'AH adsorbé en plus. La forte adsorption de l'AH par la calcite peut être due à ses paramètres granulaires [173], [176]. Les paramètres granulaires de la calcite et du quartz, ont été présentés précédemment sur la Figure 4-2 et Figure 4-3, respectivement pour la granulométrie et les surfaces spécifiques. La calcite contient deux fois plus (22 %) de particules de granulométrie inférieure à 1 μm que le quartz (12 %). Ainsi, la calcite présente une surface spécifique BET de 3,1 m^2/g , valeur supérieure à celle du quartz (2,0 m^2/g).

L'adsorption de l'AH par les minéraux, a aussi pu être influencée par la nature du minéral notamment les groupements fonctionnels qui apportent une charge de surface [176], [177]. La charge de surface de la calcite joue un rôle dans l'adsorption de l'AH, l'adsorption peut se faire par formation d'un complexe Ca-AH et aussi par interaction hydrogène entre les ions carbonates et l'AH [176]. Pour le quartz, l'adsorption d'AH ne se fait que par des interactions hydrogène [177].



(a)



(b)

Figure 4-14 : Cinétique d'adsorption de l'acide humique le quartz (Qz) (a) et la calcite (Ca)(a) dans l'eau de mer synthétique (EMS)

La détermination de quantité d'AH adsorbé sur le quartz et la calcite a également été réalisée en déterminant la quantité de carbone total (CT) à l'aide du COT-mètre (voie solide). Les échantillons solides ont été récupérés à la fin de la cinétique, lyophilisés puis analysés au COT-mètre. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 4-15. Le CT des matériaux a été déterminé avant et après la cinétique, afin de déduire la teneur en AH adsorbé par la différence entre le CT final et le CT initial. L'AH est constitué de 60 % de carbone total. Le quartz avant l'expérience d'adsorption ne contient pas de carbone total ou la quantité de CT est inférieure à la limite de détection de l'appareil. Il en est de même pour le quartz après l'adsorption de l'AH, pas de carbone quantifié. Quant à la calcite, sa teneur en CT ne varie pas : elle contient 13,1 % de CT à l'état initial et 11,8 % après l'adsorption d'AH. Ainsi, la quantité d'AH adsorbée est trop faible pour être quantifiée (<LQ) par le COT-mètre.

Cependant, pour la calcite, en observant la poudre lyophilisée après la fin de la cinétique, on peut voir à l'œil nu une légère coloration en jaune. La poudre de calcite avant adsorption est blanche, mais elle est jaunâtre après la cinétique. Cette coloration peut donc être attribuée à la présence d'AH.

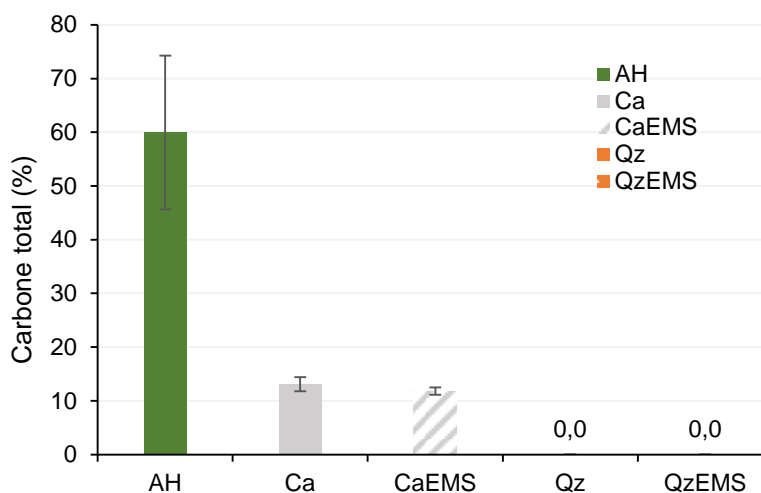


Figure 4-15 : Teneurs en Carbone Total (CT) de l'acide humique (AH), du quartz (Qz) et de la calcite (Ca) initiales et celles à la fin de la cinétique d'adsorption du quartz (QzEMS) et la calcite (CaEMS).

IV. 3. Conclusion partielle

Pour conclure sur cette partie, le pH, la force ionique, la nature chimique ainsi que les paramètres granulaires de la phase minérale ont une influence sur l'adsorption de l'AH sur les minéraux. L'augmentation de la force ionique et la diminution du pH du milieu, favorise l'adsorption de l'AH. La nature du minéral, notamment la charge de surface du minéral ont une influence sur l'adsorption de l'AH. Toutefois, il serait intéressant de mesurer le potentiel zêta au cours des différentes études sur l'adsorption réalisées, afin de mieux comprendre et expliquer les phénomènes observés. En transposant les résultats de cette étude aux sédiments réels étudiés Chapitre 1, il est peut-être possible d'expliquer la plus forte teneur en MO pour les fractions fines (<40 μm) des sédiments réels du Grau du Roi. En effet, les teneurs en MO des fractions fines (2,5-3,9 %) sont supérieures à celles des sédiments bruts (1,7-2,1 %). Il a aussi été établi que la teneur en calcite dans les fractions fines (23-24 %), est supérieure à celle des sédiments bruts (25-29 %). Ainsi, il est probable que la forte teneur en MO des fractions fines soit influencée par la présence d'une plus grande teneur en calcite dans ces fractions. L'explication proposée est l'une des hypothèses possibles, car dans les sédiments réels du Grau du Roi, le quartz et la calcite ne sont pas les seuls minéraux présents. En effet, les sédiments réels contiennent d'autres phases minérales telles que les argiles (muscovite et clinocllore) (cf. Chapitre 1), qui selon la littérature ont une plus grande affinité avec la matière organique [105].

Une étude de l'adsorption d'AH par des minéraux argileux, ainsi que la réalisation d'isotherme d'adsorption permettrait d'aller en plus loin dans la compréhension des interactions entre MO et les phases minérales.

V. Etude de l'adsorption du pyrène sur les matériaux modèles composés d'une phase minérale et d'AH

Pour cette expérimentation, des « matériaux modèles » reflétant la composition des sédiments réels ont été réalisés à partir des composés modèles : les minéraux seuls, mais aussi mélangés avec l'AH (détaillés dans le Tableau 4-2). La quantité de pyrène adsorbé (C_{asd}) au cours du temps est représentée en fonction de la quantité initiale de pyrène (C_i). Sachant que la solubilité du pyrène dans l'eau à 25 °C est de 134 $\mu\text{g/L}$, la concentration initiale pour tous les échantillons a été fixée en dessous de cette valeur, soit à 95 $\mu\text{g/L}$. Le pH (7) ainsi que la conductivité (45 mS/cm) sont fixés pour cette étude. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, la cinétique des mélanges modèles Qz10AH et Ca10AH a été réalisée en duplicata. L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée sur une période de 5 jours, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Cependant, pour la calcite, la cinétique n'a pas pu être suivie sur toute la période de 5 jours par manque de temps, donc des points ont été réalisés au début (à 1 jour) et à la fin (à 5 jours).

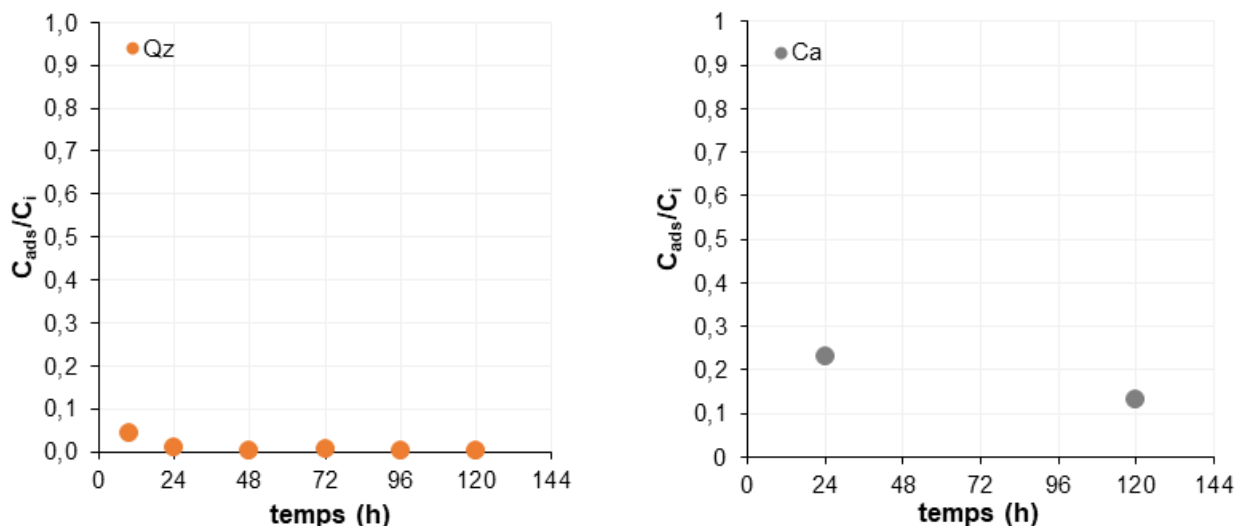
Tableau 4-2: Composition des mélanges modèles réalisés pour l'étude de l'adsorption du pyrène, reflétant les sédiments réels.

Mélanges modèles	Phase minérale		Phase organique	Phase liquide
	Calcite (Ca)	Quartz (Qz)	Acide Humique (AH)	Eau
Ca	100 %	X	X	Eau de mer synthétique (EMS)
Ca10AH	90 %	X	10 %	
Qz	X	100 %	X	
Qz10AH	X	90 %	10 %	

V. 1. Influence de la nature du minéral

Les cinétiques d'adsorption du pyrène sur les deux phases minérales, le quartz et la calcite sont respectivement présentées Figure 4-16a et Figure 4-16b. Le quartz (Figure 4-16a) n'a pas adsorbé de pyrène contrairement à la calcite (Figure 4-16b). Selon Müller et al. (2007) l'adsorption des contaminants organiques hydrophobes sur les surfaces polaires des minéraux dépend de la surface spécifique des minéraux. La Figure 4-17, illustre les quantités d'AH adsorbées absolues, et celles normalisées par rapport à la surface spécifique du solide au bout de 5 jours de mise en contact. La calcite a adsorbé 13 % du pyrène initialement présent, contre 0 % pour le quartz. La surface spécifique de la calcite (3,1 m^2/g) étant plus grande que celle du quartz (1,9 m^2/g), cela pourrait expliquer que la calcite a adsorbé le pyrène et pas le quartz. Cependant, les ordres de grandeur des deux surfaces spécifiques étant plutôt comparables, il semble que ce soit la nature de la phase minérale, notamment la charge de surface, qui pourraient à l'origine de cette différence d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent qu'il y a donc une influence de la nature de la phase minérale sur l'adsorption du pyrène donc des HAP. La possibilité d'adsorption d'HAP par les phases minérales des sédiments sans ou avec peu de matière organique, est aussi mise en évidence. En effet, selon la littérature l'adsorption des HAP sur les surfaces minérales devient non négligeable lorsque la teneur en carbone organique du sédiment est inférieure à 0,1 g/kg [89], [98], [100].



(a)

(b)

Figure 4-16 : Cinétique d'adsorption du pyrène sur les différents matériaux modèles, quartz (Qz) et calcite (Ca) dans l'eau de mer synthétique.

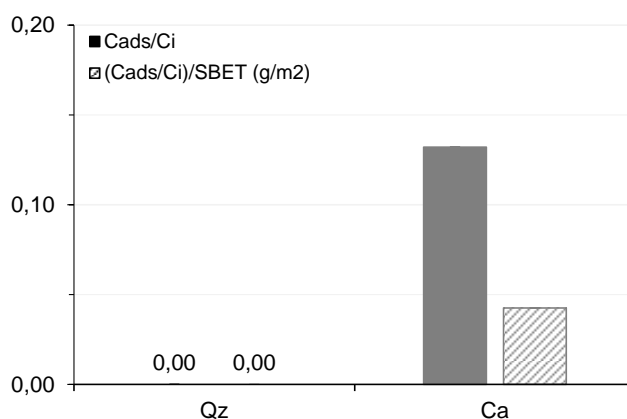


Figure 4-17 : Figure représentant les quantités de pyrène adsorbées par les minéraux, quartz (Qz) et calcite (Ca) au bout de 5 jours (120 heures).

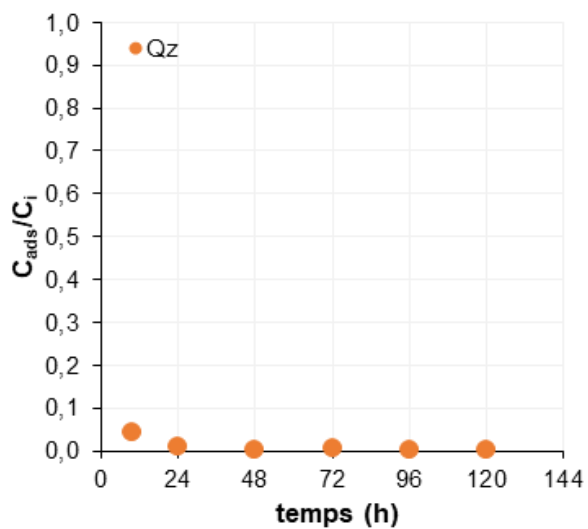
V. 2. Influence de la MO sur l'adsorption du pyrène

La cinétique d'adsorption du pyrène sur le quartz et le quartz avec AH (Qz10AH) est présentée Figure 4-18. Le quartz (Figure 4-18a), seul n'a pas adsorbé de pyrène, tandis que pour le quartz avec 10 % d'acide humique (Figure 4-18b), il y existe une adsorption. Ainsi, pour ce mélange modèle, ce serait l'AH qui adsorbe le pyrène. L'équilibre semble être atteint à 10 heures pour Qz10AH, avec 21 % (Qz10AH_1) et 37 % (Qz10AH_2) de pyrène adsorbé.

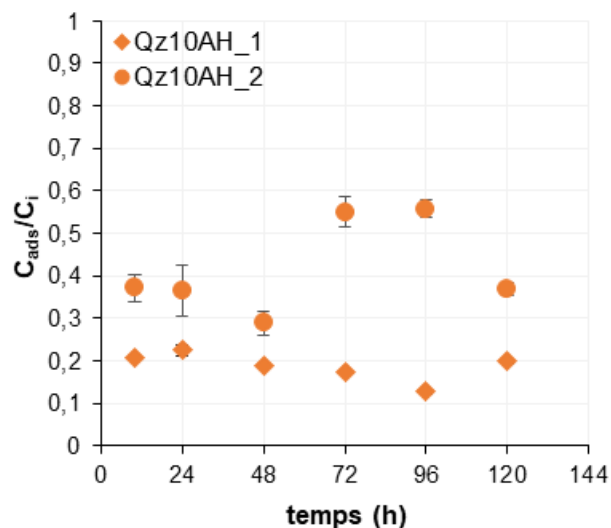
L'évolution de l'adsorption du pyrène par les échantillons Ca et Ca10AH, suivie uniquement à 1j et à 5 jours, est présentée Figure 4-19. Que la calcite soit seule (Figure 4-19a) ou avec 10 % d'acide humique (Figure 4-19b), on observe une adsorption du pyrène. Pour ces deux mélanges modèles, l'adsorption peut donc être attribuée aussi bien à l'AH qu'à la calcite.

Dans le but de pouvoir comparer l'adsorption du pyrène des différents mélanges modèles étudiés, les quantités de pyrène adsorbées au bout de 5 jours ont été regroupées sur la Figure 4-20. Le quartz, seul n'adsorbe pas de pyrène tandis que pour le quartz avec 10 % d'acide humique, 28 % du pyrène initialement présent ont été adsorbés. La calcite seule a adsorbé 13 % de pyrène, et en ajoutant 10 % d'acide humique, la quantité adsorbée est doublée (35 %). Cela met clairement en évidence l'influence de la présence de l'acide humique sur l'adsorption du pyrène dans les sédiments. Cette influence de la matière organique (ici l'acide humique) est cohérente avec la littérature, selon laquelle l'adsorption des HAP se fait essentiellement grâce à la MO [15], [37], [86].

Cependant, on peut voir que l'influence de l'ajout d'AH n'est pas la même suivant les phases minérales concernées. Pour le quartz l'ajout d'AH augmente la quantité de pyrène adsorbée de 0 à 28 % (+28 %) tandis que pour la calcite, l'adsorption du pyrène en présence de la même quantité d'AH, évolue de 13 % à 35 % (+22 %). Cette différence peut être dû au fait que dans les mélanges minéral/AH, le phénomène d'adsorption de l'AH sur la surface du minéral rentre aussi en ligne de compte. En effet, comme cela a été discuté précédemment section IV. 2, lorsque l'AH est mis en contact avec les phases minérales, elle peut être adsorbée. Ainsi, dans la carte de l'étude d'adsorption du pyrène par des mélanges modèles AH/minéraux, l'adsorption de l'AH par les minéraux doit aussi être pris en compte.

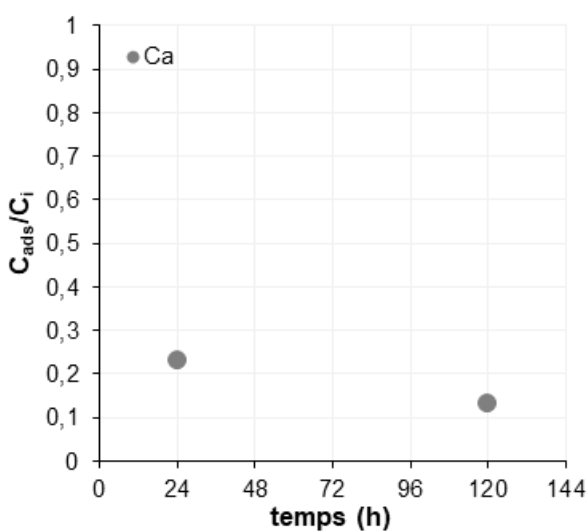


(a)

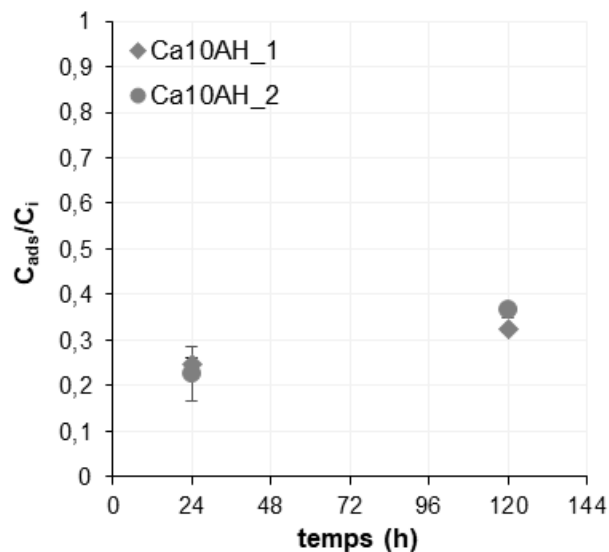


(b)

Figure 4-18 : Cinétique d'adsorption du pyrène sur le quartz (Qz) et le quartz + 10% d'acide humique (Qz10AH) dans l'eau de mer synthétique (EMS).



(a)



(b)

Figure 4-19 : Cinétique d'adsorption du pyrène sur la calcite (Ca) et la calcite + 10% d'acide humique (Ca10AH) dans l'eau de mer synthétique (EMS).

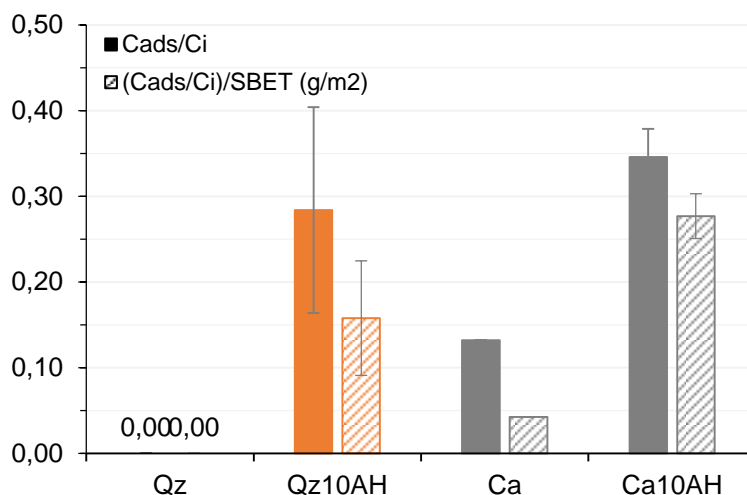


Figure 4-20 : Figure représentant les quantités de pyrène adsorbées par les différents matériaux au bout de 5 jours (120 heures).

V. 3. Conclusion partielle

L'étude de l'adsorption du pyrène par des matériaux modèles ayant différentes compositions, révèle, l'adsorption du pyrène par la phase minérale et l'influence de sa nature chimique sur cette adsorption. Seule la calcite a adsorbé du pyrène, tandis que le quartz n'a rien adsorbé. L'adsorption du pyrène par l'AH et enfin l'influence des interactions entre les phase minérale et organique sur l'adsorption du pyrène, ont aussi été mise en évidence.

L'augmentation de la quantité de pyrène adsorbé en présence d'AH, est en cohérence avec les observations faites pour les sédiments réels du Grau du Roi dans le Chapitre 1. En comparant, les fractions entre elles, la concentration en HAP augmente avec l'augmentation de la teneur en COT et la diminution de la taille des particules, pour les sédiments de la zone du bassin et du chenal.

L'adsorption du pyrène sur les minéraux en l'absence d'AH, peut expliquer les observations faites dans le Chapitre 3 V. 2, pour les sédiments des zones de la mer chenal et de la mer plage. Pour ces sédiments réels, la concentration en HAP diminue avec l'augmentation de teneur en COT et la diminution de la taille. Il est possible que les HAP soient adsorbés non seulement par la MO, mais aussi pas les minéraux, comme c'est le cas avec les matériaux modèles.

Pour appuyer les conclusions faites dans cette partie, il faudrait réaliser des cinétiques d'adsorption du pyrène par la calcite avec plus de points. Il serait aussi intéressant de faire des isothermes d'adsorption du pyrène par les deux minéraux, afin de confirmer les affinités entre le pyrène et les minéraux. L'étude de l'adsorption de l'AH et du pyrène sur les argiles permettrait aussi de mieux comprendre les interactions sédiment/HAP.

VI. Conclusion

Dans cette partie, l'un des mécanismes d'adsorption régissant les interactions du système sédiment/eau/HAP, a pu être étudié. Ainsi, les paramètres pouvant influencer le mécanisme d'adsorption entre la matière organique, phases minérales et HAP ont été investigués dans des conditions contrôlées. Pour ce faire, l'adsorption de la MO par deux phases minérales (quartz et calcite) a été étudiée, ainsi que l'adsorption du pyrène par des mélanges modèles reflétant la composition d'un sédiment, les mélanges modèles étant composés de minéraux seuls ou des minéraux avec 10 % d'AH.

Les cinétiques d'adsorption d'AH sur les minéraux ont été réalisées sur une période de 23 jours. L'augmentation de la force ionique et la diminution du pH du milieu, favorise l'adsorption de l'AH. Dans l'EMS, l'équilibre d'adsorption a été atteint en 9,2 jours pour 64 % d'AH adsorbé. Tandis que dans l'EMQ, l'équilibre d'adsorption a été atteint en 6 jours pour 55 % d'AH adsorbé. Les paramètres granulaires, tels que la distribution en taille et la surface spécifique qui dépendent de la nature du minéral, ont aussi des conséquences sur l'adsorption de l'AH. Effectivement, à l'équilibre d'adsorption, la calcite ayant une plus grande surface spécifique ($3,1 \text{ m}^2/\text{g}$) que le quartz ($2,0 \text{ m}^2/\text{g}$), a adsorbé plus d'AH que le quartz avec 77 % d'AH adsorbé contre 64 %.

L'étude de l'adsorption du pyrène par des mélanges modèles de différentes compositions, a révélé, la possible adsorption du pyrène par les minéraux et l'influence de la nature chimique de la phase minérale sur cette adsorption. La calcite seule ayant une plus grande surface spécifique ($3,1 \text{ m}^2/\text{g}$) que le quartz ($2,0 \text{ m}^2/\text{g}$), a adsorbée 13 % de pyrène. Le quartz seul n'a pas adsorbé de pyrène. La légère différence entre les surfaces spécifique des deux minéraux seuls ne permet pas d'expliquer le fait que seule la calcite a adsorbé. La nature de la surface de la particule doit rentrer en compte. L'adsorption du pyrène par l'AH et enfin l'influence des interactions entre phases minérale et organique sur l'adsorption du pyrène, ont aussi été mises en évidence. Le quartz seul n'a pas adsorbé le pyrène tandis que le quartz avec 10 % d'acide humique, 28 % du pyrène ont été adsorbés. La calcite seule a adsorbé 13 % du pyrène, et en ajoutant 10 % d'acide humique, la quantité adsorbée est doublée (35 %).

Un lien a été établi, entre les observations faites avec les sédiments réels, et les résultats de l'étude de l'adsorption d'AH et du pyrène sur les composés et matériaux modèles. L'augmentation de la quantité de pyrène adsorbé en présence d'AH, est en cohérence avec les observations faites pour les sédiments réels du Grau du Roi dans le chapitre 3. En comparant, les fractions entre elles, la concentration en HAP augmente avec l'augmentation de la teneur en COT et la diminution de la taille des particules, pour les sédiments de la zone du bassin et du chenal. Pour les sédiments des zones

de la mer chenal et de la mer plage dont la concentration en HAP diminue avec l'augmentation de teneur en COT et la diminution de la taille, il est possible que les HAP soient adsorbés non seulement par la MO, mais aussi par les minéraux.

Chapitre 5 Remise en suspension et mobilisation de la pollution organique (HAP)

I. Introduction

Selon Hayes [178], les sédiments fins (<63 μm) sont remis en suspension plus facilement pendant les opérations de dragage. Ces sédiments fins ont de faibles vitesses de sédimentation et peuvent demeurer en suspension pendant de longues périodes. Par conséquent, ils peuvent être transportés à des distances importantes, jusqu'à 3 km du site du lieu de dragage (Spearman, 2015). Ainsi, dans le cas de sédiments pollués, cela peut engendrer la dispersion des polluants associés aux sédiments qui sont transportés durant cette resuspension.

L'un des axes de ces travaux est l'étude du potentiel de sédimentation et de resédimentation (après un évènement perturbateur tel que le dragage) des sédiments marins portuaires. Afin de mieux comprendre les mécanismes pouvant être à l'origine de la dispersion des HAP associés aux sédiments, il est important d'étudier la stabilité physico-chimique des sédiments dans la colonne de sédimentation et l'impact de la remise en suspension sur ce phénomène. La sédimentation dépend de plusieurs variables dont la taille et la forme des particules, la densité du sédiment, la fraction volumique de la suspension et la viscosité du milieu dispersant [139]. Toutefois, la taille des particules semble être un paramètre déterminant. La vitesse de sédimentation des particules en suspension est un facteur clef dans le contrôle du transfert de matière et du devenir des sédiments et des substances associées aux sédiments. Effectivement, plus les sédiments contaminés demeurent en suspension dans la colonne d'eau, plus ils sont susceptibles de libérer des HAP par dispersion particulaire et/ou par désorption [41], [111]. L'étude de la répartition des HAP dans les sédiments du Grau du Roi présentée au Chapitre 3 V. 2, a non seulement montré que ces sédiments sont pollués par les HAP mais aussi que ces HAP sont repartis dans toutes les fractions granulaires. Ainsi, l'étude du comportement à la resédimentation est réalisée avec les sédiments réels du Grau du Roi et leur fraction granulométrique.

L'objectif de cette étude est donc d'explorer différents facteurs qui pourraient avoir une influence sur le comportement à la sédimentation des particules remises en suspension dans la colonne d'eau, et par conséquent sur les substances contaminantes associées telles que les HAP.

Pour cela, une double approche expérimentale combinant la caractérisation de la contamination en HAP des sédiments et le comportement à la (re)sédimentation a été utilisée. Nous avons

conjointement utilisé la granulométrie laser et le suivi du comportement à la sédimentation par un analyseur de suspensions concentrées (TurbiscanLAB). Le TurbiscanLAB est utilisé pour capturer les changements spatiaux et temporels d'une suspension pendant le processus de sédimentation et complété par un suivi de la distribution en taille dans la colonne d'eau par granulométrie laser.

Dans un premier temps, les différents modes de sédimentation seront identifiés. Ensuite, après une remise en suspension, le comportement à la resédimentation des sédiments contaminés par les HAP est également étudié à l'échelle du laboratoire. Les paramètres pouvant influencer sur la resédimentation, comme la distribution en taille des particules, la fraction volumique et la force ionique, sont examinés. La connaissance du niveau de contamination en HAP et de leur répartition dans les fractions granulaires ainsi que du comportement de décantation des sédiments permet d'identifier et de mieux comprendre les paramètres régissant la mobilisation des HAP.

II. Comportement général à sédimentation

Les types de profils de sédimentation obtenus au TurbiscanLAB seront présentés, ainsi que le vocabulaire et les définitions des paramètres inhérents à la compréhension des différentes cinétiques de sédimentation. Cela permettra ensuite d'étudier les différents régimes de sédimentation rencontrés lors de cette étude et qui aideront à une meilleure compréhension du comportement macroscopique des sédiments étudiés. Pour cette étude, toutes les suspensions préparées ont la même fraction volumique fixée à 2,5 % et ont été faites dans l'eau de mer synthétique (EMS). La fraction volumique de 2,5 % correspond à une concentration de 68 g/L, pour être dans des conditions proches de celles du dragage hydraulique dont la concentration en sédiment remis en suspension est de 100 g/L selon Anger [109]. Comme déterminé au Chapitre 1, les sédiments étudiés ont la même composition minérale (majoritairement constitué de quartz et calcite) et ont également à peu près la même densité (2,61-2,71 g/cm³). Les seuls paramètres qui varient sont les paramètres granulaires des sédiments (distribution en taille, surface spécifique).

II. 1. Allure des profils obtenus au TurbiscanLAB

Les profils de transmission et de rétrodiffusion enregistrés à l'aide du TurbiscanLAB représentent l'état d'une suspension dans une colonne de sédimentation. Ils permettent de suivre l'évolution de la suspension en fonction du temps. Sur les profils présentés Figure 5-1, plusieurs zones peuvent ainsi être identifiées (de gauche à droite) : le fond de la cellule (marqué par une variation brusque du signal, le « dépôt » en formation (où l'intensité de la lumière transmise est égale à 0), le surnageant (la lumière transmise non nulle), le ménisque (marqué par deux brusques variations successives du signal) et le haut de la cellule (air). Il est important de noter qu'en général le « dépôt » qui se forme

au fond de la colonne de sédimentation, est appelé « sédiment » ; mais dans notre cas, nous parlerons de « dépôt », afin d'éviter toute confusion avec le terme « sédiment », désignant jusqu'à présent notre matériau d'étude (échantillons prélevés dans le port).

Les zones intéressantes pour cette étude sont donc celles correspondant au dépôt en formation et au surnageant. En effet, les profils de transmission (Figure 5-1) renseignent sur les phénomènes qui se déroulent dans le surnageant haut de la colonne qui représentent la partie de la colonne d'eau proche du lit sédimentaire dans le port. Quant aux profils de rétrodiffusion (Figure 5-1), ils fournissent des informations sur la formation du dépôt qui représente le lit sédimentaire.

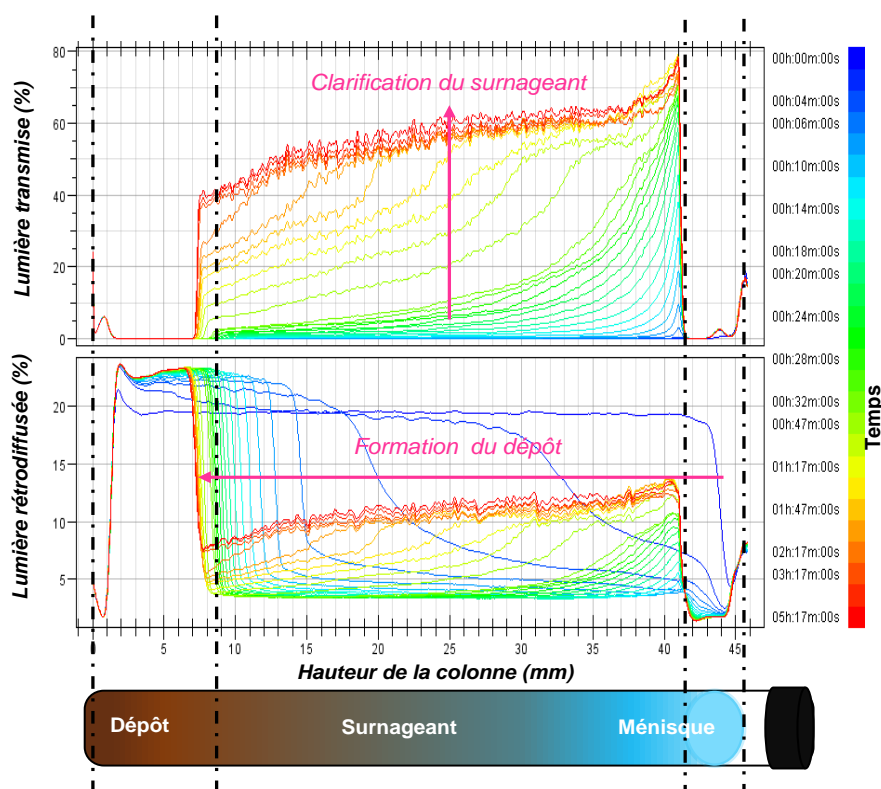


Figure 5-1 : Les profils de transmission (en haut), de rétrodiffusion (en bas) et les différentes zones de la colonne de sédimentation (cas de la fraction fine des sédiments du chenal).

II. 2. Choix des paramètres à suivre

Pour l'étude de la sédimentation des suspensions, deux phénomènes principaux ont été considérés comme pertinents : la clarification du surnageant et la formation du dépôt. Il est important de considérer et d'analyser ces deux phénomènes de manière simultanée, car ces derniers sont complémentaires. Concernant le surnageant, l'évolution des profils en transmission permet d'identifier deux paramètres : l'intensité de lumière transmise moyenne calculée dans la zone de clarification (Figure 5-2) nommée T (%) et la « cinétique de clarification », exprimée en %/min

correspondant à vitesse de clarification du surnageant (augmentation de T au cours du temps) (Figure 5-2). L'évolution du dépôt quant à lui, est étudié en suivant sa hauteur (h), ou sa hauteur relative (Δh). En relevant la hauteur, ou la hauteur relative pour chaque instant t , il est possible de suivre la « cinétique de formation du dépôt », et d'en extraire la vitesse de formation du dépôt V_d (Figure 5-2) :

$$V_d = \frac{h}{t} \text{ ou } V_d = \frac{\Delta h}{t} \quad \text{Equation 5-1}$$

$$\text{Avec } \Delta h = \frac{h}{h_c}$$

V_d : vitesse de formation du dépôt (%/min ou mm/min)

h : la hauteur du dépôt (mm)

Δh : la hauteur relative (%)

h_c : la hauteur de la colonne d'eau (mm)

t : temps (min)

La Figure 5-3a illustre l'évolution du surnageant et du dépôt photographié à 6 minutes et à 5 heures 17 minutes lors du processus de sédimentation pour une des suspensions étudiées (la fraction fine de sédiments de la mer plage). Cette figure montre aussi une photographie de l'eau déminéralisée, dont l'intensité de la lumière transmise est de 85 %. Elle sert de référence pour se rendre compte de la turbidité des suspensions étudiées. L'intensité de la lumière transmise peut être assimilée à la notion de *turbidité de l'eau* qui est souvent utilisée pour décrire les phénomènes de resuspension de sédiment, induisant la présence de particules dans la colonne d'eau, en augmentant ainsi sa turbidité [6], [22], [24], [62], [81], [179]. Dans cette étude, une diminution de l'intensité de la lumière transmise est synonyme d'augmentation de matière en suspension et donc de l'augmentation de la turbidité (Figure 5-2a). Sur la Figure 5-3b, sont représentés les différents paramètres utilisés pour suivre la formation du dépôt (h_c , h et Δh), ainsi que le front de sédimentation représentant la séparation entre le surnageant et le dépôt.

Les cinétiques de clarification et de formation de dépôt présentées sur la Figure 5-2, sont en échelle logarithmique, pour observer toute la période étudiée. Notons enfin que chaque échantillon a un profil spécifique, et que celui présenté sur la Figure 5-2 n'est qu'un exemple. Les différentes cinétiques et zones définies sur cette figure sont présentées à titre d'illustration. En effet, il est possible de déduire à partir de ces cinétiques les caractéristiques des diverses suspensions étudiées. Une description plus détaillée des cinétiques, leur intérêt, et la manière dont elles sont utilisées pour déterminer les différents régimes de sédimentation seront détaillés dans la section II. 3.

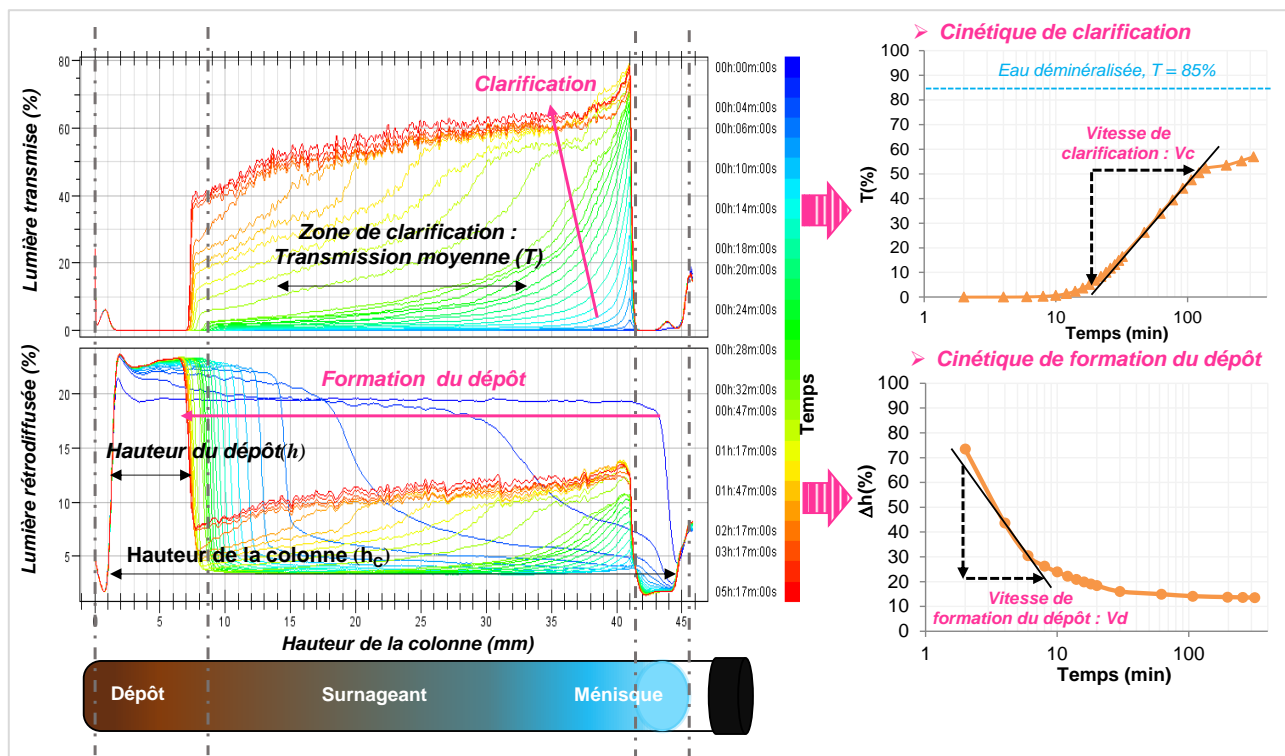


Figure 5-2 : Représentation des différents paramètres étudiés sur les profils de transmission et de rétrodiffusion (à gauche) et les courbes de cinétique de clarification et de formation du dépôt pour la suspension de la fraction fine des sédiments du chenal ($\Phi_v = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).

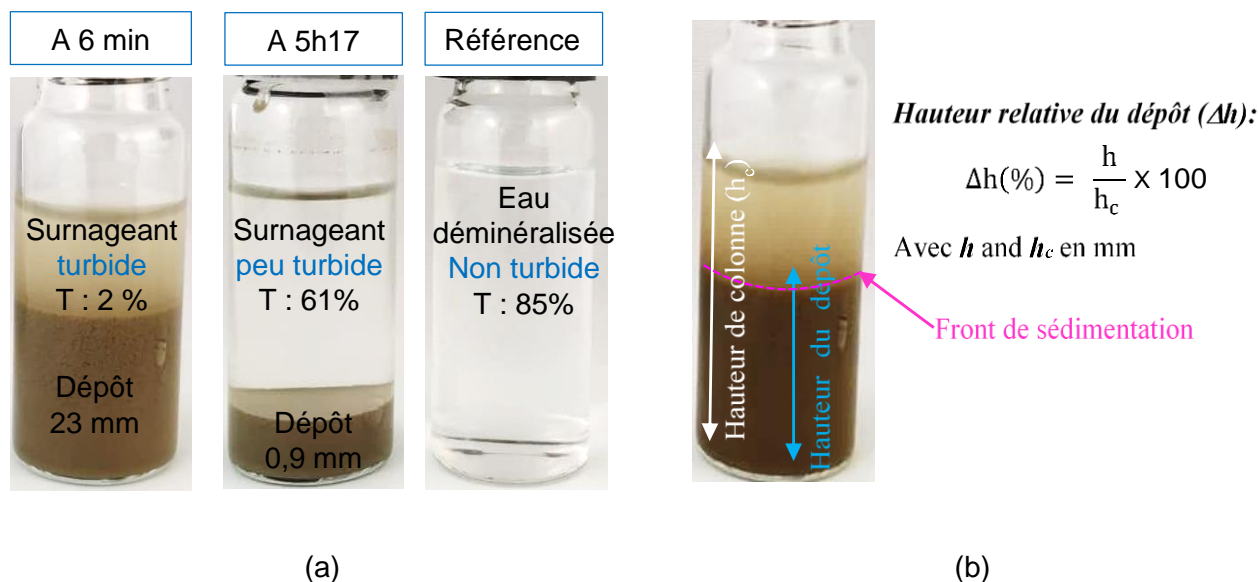


Figure 5-3 : Photographies de l'évolution de la transmission moyenne et de la hauteur des dépôts au cours des expériences de sédimentation à 6 minutes, à 5,3 heures et de l'ED (a) et représentation de la hauteur relative (Δh) (b) pour la fraction fine de sédiments de la mer plage ($\Phi_v = 2,5 \text{ \% v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).

II. 3. Identification des différents modes de sédimentation

Dans un premier temps, une étude de la sédimentation a été faite sur des suspensions de sédiments, afin d'investiguer les différents régimes par lesquels ils sédimentent. En effet, lorsque des particules sont mises en suspensions, selon leur nature, concentration et état d'agglomération, celles-ci peuvent sédimenter selon différents régimes : sédimentation libre, clarification, ou en masse et de compaction. Pour ce faire, le comportement à la sédimentation des sédiments bruts, ainsi que des différentes fractions granulaires a été suivi à l'aide du TurbiscanLAB après leur mise en suspension. Différents modes de sédimentation ont été observés et caractérisés par les paramètres définis précédemment (Section II. 2).

II. 3. 1. Sédimentation par clarification

La Figure 5-4 montre les profils obtenus pour les sédiments contenant majoritairement de sable et de limon, c'est-à-dire tous les sédiments bruts, les fractions intermédiaires et les fractions grossières. Ces sédiments présentent le même comportement à la sédimentation. Une sédimentation par clarification est observée (interface surnageant/dépôt non nette) associée à une clarification progressive du surnageant et un dépôt (augmentation de la hauteur au cours du temps jusqu'à atteindre une hauteur maximale). De cette sédimentation par clarification résulte l'apparition d'un « tri granulométrique » : les particules les plus lourdes chutent rapidement, les plus légères restent plus longtemps en suspension, ce qui se traduit visuellement par une clarification graduelle, avec un gradient de concentration [139].

Le dépôt formé témoigne de ce « tri granulaire », car il est formé de plusieurs couches constituées de particules de différentes tailles, comme illustré sur la Figure 5-5. Deux couches peuvent être observées : une couche inférieure constituée de particules grossières qui sédimentent en premier, et une couche supérieure qui est composée de particules fines qui sédimentent en dernier. Les couches formant le dépôt sont visibles à l'œil nu, et aussi sur les profils de rétrodiffusion (Figure 5-4). On peut observer deux pics qui peuvent être assimilés à ces deux couches. Sur le deuxième pic correspondant à la couche supérieure se produit une augmentation du signal de rétrodiffusion correspondant aux dépôts successifs des particules les plus fines au fur et à mesure que celles-ci sédimentent. Il n'y a pas de variation du signal de rétrodiffusion pour le premier pic, correspondant à la couche inférieure formée des particules grossières qui ont rapidement sédimenté dans les premières minutes de la resédimentation.

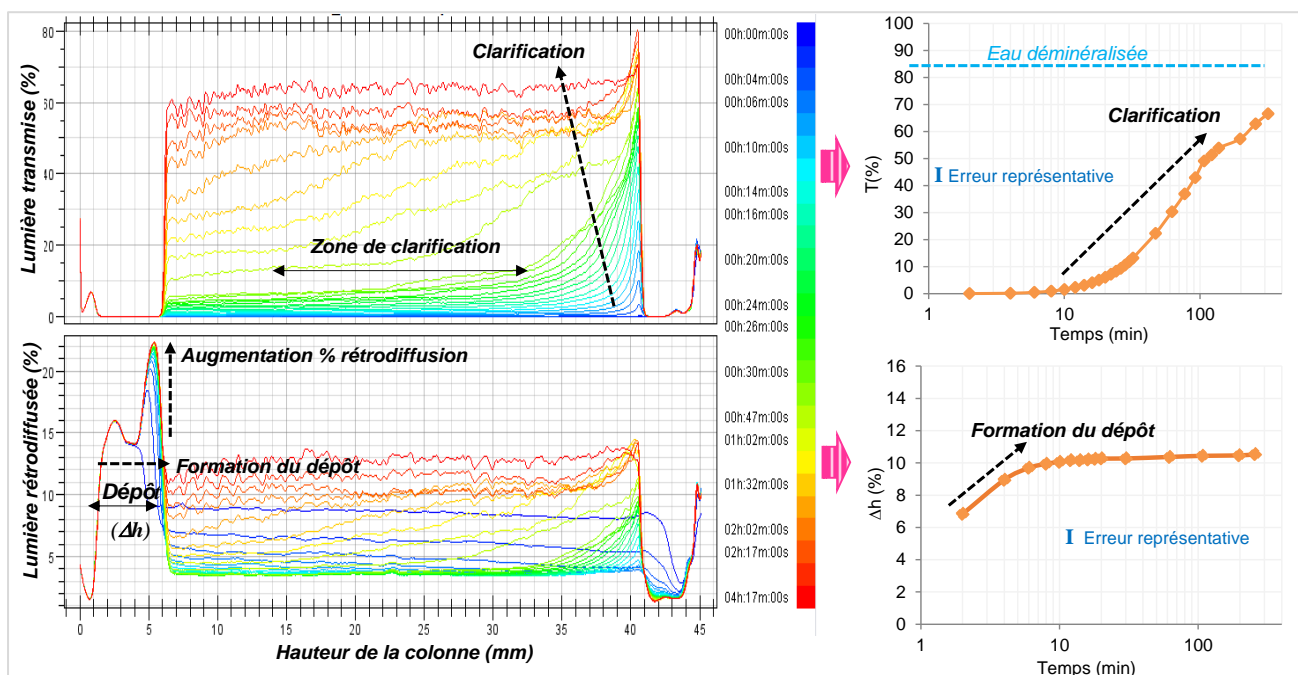


Figure 5-4 : Identification de la sédimentation par clarification, sur les profils de transmission et de rétrodiffusion (à gauche) et les courbes de cinétique de clarification et de formation du dépôt (à droite) pour la suspension de la fraction grossière des sédiments du chenal ($\Phi_V = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

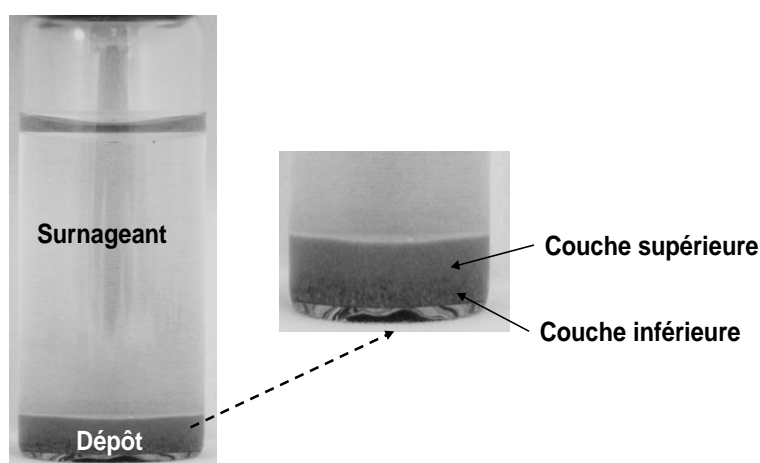


Figure 5-5 : Photographie d'une suspension à 24h de la resédimentation, montrant le dépôt multicouche formé par le sédiment brut du chenal ($\Phi_V = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

II. 3. 2. Sédimentation majoritairement en masse

Pour toutes les fractions fines ($<40\ \mu\text{m}$), une combinaison de la sédimentation par clarification et en masse a été observée. Cependant, le mode de sédimentation en masse est majoritaire. Ce mode est caractérisé par une interface nette entre un surnageant parfaitement clair et le dépôt en formation. Les différentes populations de particules tendent alors à sédimenter à la même vitesse, laissant

apparaître le « front de sédimentation » [139], comme illustré sur le profil de rétrodiffusion Figure 5-6. On peut alors observer une sédimentation « collective » des particules, les plus petites pouvant être ainsi entraînées par les plus grandes. Le dépôt formé est présenté sur la Figure 5-7, ce dernier est bien homogène ; il n'est pas formé de plusieurs couches contrairement au dépôt obtenu lors de la sédimentation par clarification (section II. 3. 1).

La sédimentation majoritairement en masse se caractérise également par un niveau de rétrodiffusion qui augmente sur toute la hauteur du dépôt en bas de colonne suite à l'augmentation de la concentration en particules au fur et à mesure que celles-ci atteignent le fond.

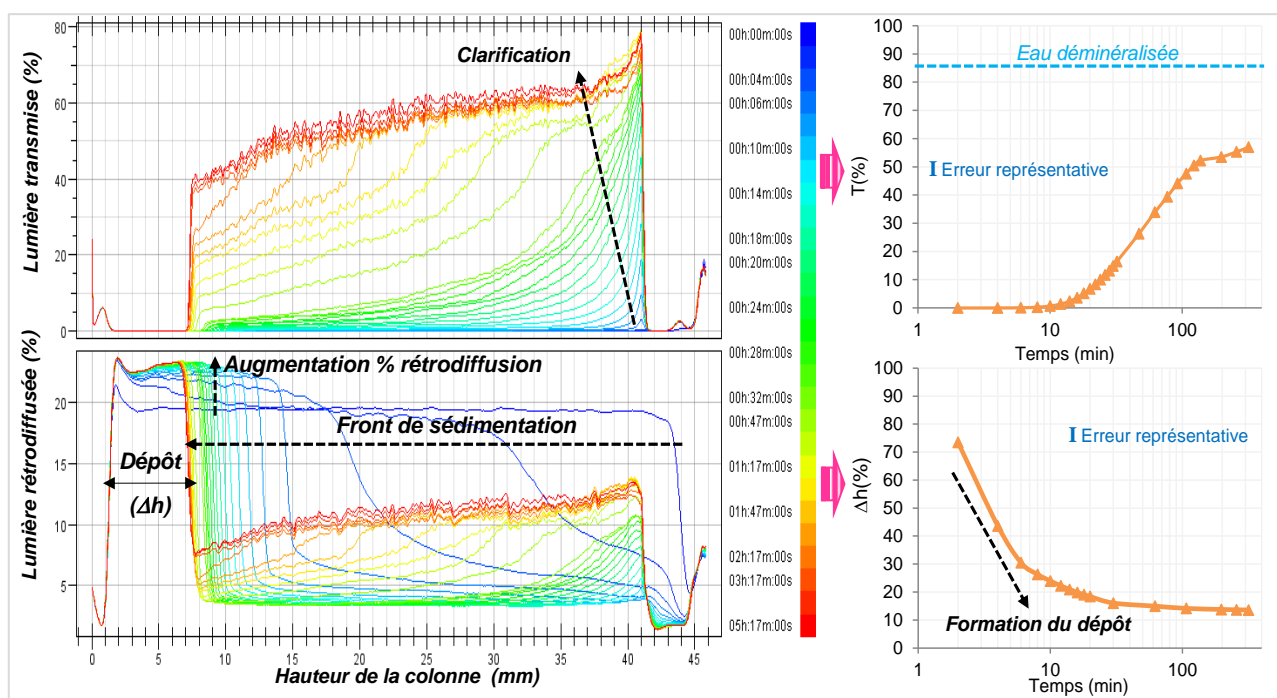


Figure 5-6 : Identification de la sédimentation en masse, sur les profils de transmission et de rétrodiffusion (à gauche) et les courbes de cinétique de clarification et de formation du dépôt (à droite) pour la suspension de la fraction fine des sédiments du chenal ($\Phi_v = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

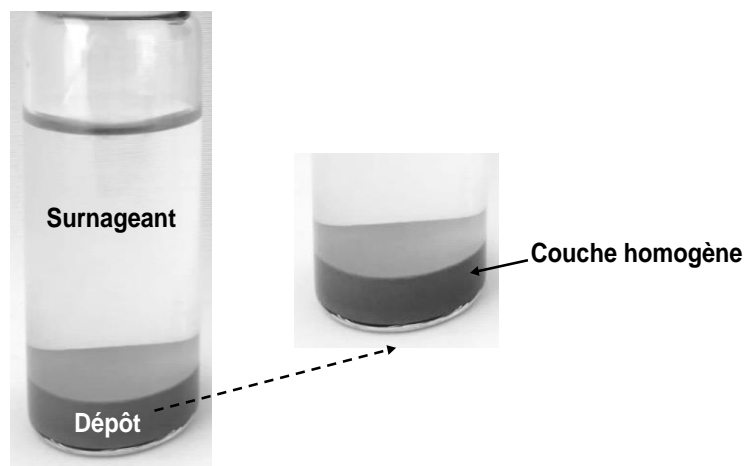


Figure 5-7 : Photographies d'une suspension à 24h de la resédimentation, montrant le dépôt homogène formé par la fraction fine ($<40\mu\text{m}$) du sédiment du chenal ($\Phi_V = 2,5\% \text{ v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).

II. 3. 3. Compaction du dépôt

Au cours de la sédimentation des sédiments bruts du bassin et du chenal, une compression du dépôt a été mise en évidence comme illustré sur la Figure 5-8. Pour des fractions volumiques très élevées, les particules peuvent former une structure suffisamment compacte et se consolider sous l'effet du poids propre. La consolidation, se caractérise par la formation d'une structure compacte qui se réarrange et se tasse sous l'effet de la pesanteur. D'après Partheniades, 1965 cité par [180], cette structure compacte empêche le mouvement ascendant du liquide entraînant la formation de canaux d'évacuation par intervalle de temps à travers le dépôt. Le processus de compaction des particules est illustré sur la Figure 5-9.

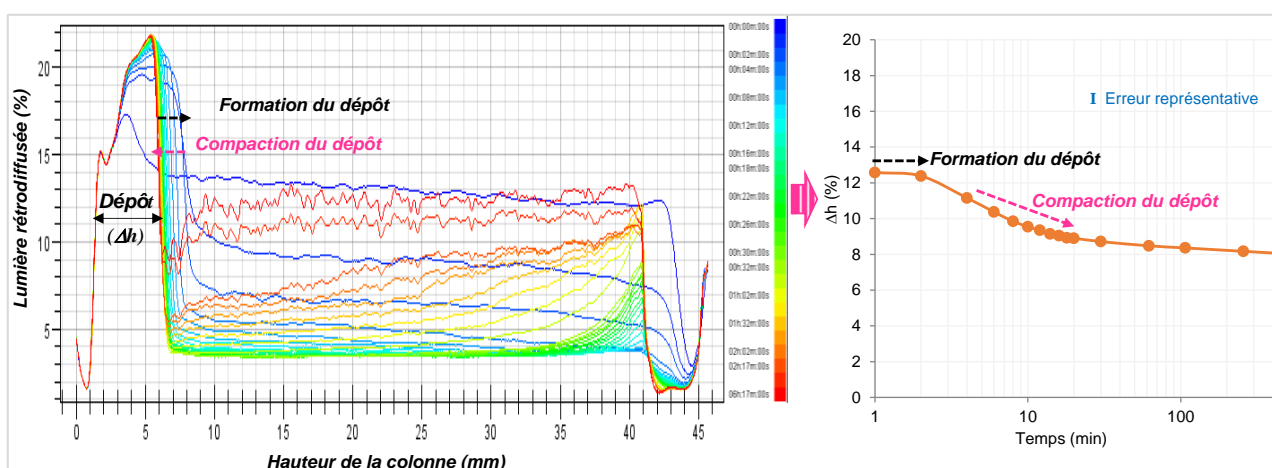


Figure 5-8 : Identification de la sédimentation par compaction, sur le profil de rétrodiffusion (à gauche) et la courbe de la cinétique de formation du dépôt (à droite) pour la suspension du sédiment brut du chenal ($\Phi_V = 2,5\% \text{ v/v}$, dans l'eau de mer synthétique).

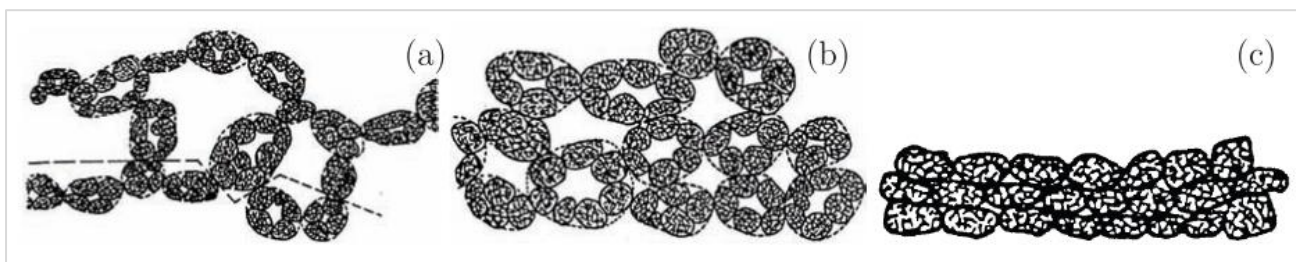


Figure 5-9 : Compaction du dépôt. (a) Récemment déposé. (b) Dépôt en cours de tassement : réarrangement. (c) Dépôt consolidé : disparition de l'eau interstitielle d'après Partheniades, 1965 cité par [180].

En conclusion, la diversité des échantillons étudiés, a permis d'observer différents modes de sédimentation tels que : la sédimentation par clarification (suspensions faiblement concentrées avec des interactions entre les particules) et la sédimentation majoritairement en masse (suspensions concentrées ; présence d'un front de sédimentation mais le surnageant reste plus ou moins turbide et se clarifie dans le temps). Un réarrangement par compaction peut ensuite s'effectuer lorsque les suspensions sont très concentrées. Il est important de noter que plusieurs modes de sédimentation se produisent dans la plupart des sédiments étudiés, comme cela vient d'être mentionné pour la sédimentation majoritaire en masse de toutes les fractions fines. De même, pour les sédiments bruts du bassin et du chenal dont la sédimentation s'est faite par clarification, on observe également la compaction du dépôt à la fin du processus de sédimentation. Ces mêmes phénomènes ayant été observés lors de l'étude du comportement à la resédimentation, ils seront plus développés dans la deuxième partie de ce chapitre (cf. section III). Nous avons aussi pu identifier les paramètres caractéristiques des différents modes de sédimentation rencontrés. Il sera donc intéressant d'utiliser ces paramètres pour l'étude du comportement à la resédimentation.

III. Etude de la remise en suspension et mobilisation des HAP

Pendant le dragage, la remise en suspension de sédiment se trouvant dans le fond du port, résulte d'un transfert de leur position initiale vers la colonne d'eau. Ainsi, après avoir identifié et décrit, dans la première partie de ce chapitre, les différents modes de sédimentation, le comportement à la resédimentation (après une resuspension pouvant être induite par exemple par le dragage) des sédiments contaminés sera étudié. Pour rappel, toute l'étude du comportement à la (re)sédimentation est réalisée avec les sédiments réels prélevés dans le port du Grau du Roi, et dont le niveau de pollution a été déterminé au Chapitre 1 V. 1. Cela permettra d'identifier, les populations granulaires qui peuvent rester en suspension et donc être susceptibles de mobiliser la pollution par dispersion. Par ailleurs, les paramètres pouvant influencer sur la resédimentation tels que la granulométrie, la fraction volumique et la force ionique ont également été investigués. En effet, au cours du processus de

sédimentation, les particules se déposent, selon l'Equation 1-6 de vitesse (Chapitre 1 VI. 4) proposée par Mills et Snabre [181], indiquant que, dans une suspension plus ou moins concentrée, la vitesse de sédimentation dépend de la taille de particule et de la fraction volumique.

III. 1. Impact des paramètres granulaires sur le comportement à la resédimentation

Dans cette partie, l'impact des paramètres granulaires sur le comportement à la resédimentation est examiné. Toutes les suspensions préparées ont la même fraction volumique fixée à 2,5 % et ont été réalisées dans l'eau de mer synthétique. Les sédiments ont également des densités comparables (2,61-2,71 g/cm³), seuls leur paramètres granulaires (taille et surface spécifique) varient.

En effet, les échantillons de sédiments issus du port du Grau du Roi, ainsi que leurs fractions granulaires obtenues après tamisage humide, offrent une grande diversité granulaire. Pour rappel, les paramètres granulaires de ces derniers ont été déterminés au Chapitre 1. La classification dans le diagramme ternaire, ainsi que les surfaces spécifiques des différents sédiments étudiés sont rappelées sur la Figure 5-10. A noter que pour les sédiments de la mer plage et du chenal, les faibles quantités de matières obtenues après tamisage, nulles pour les sédiments de la mer, n'ont pas permis d'étudier la distribution en taille des fractions intermédiaires (40-80 µm). Comme cela a pu être mentionné précédemment (cf Chapitre 1), les sédiments ainsi que leurs fractions peuvent être classés selon 2 groupes en fonction de leurs paramètres granulaires :

- Les sédiments LA : sédiments limoneux et riches en argiles (9-23 %), ayant une grande surface spécifique (>10 m²/g). Ils regroupent toutes les fractions fines.
- Les sédiments SL : sédiments sableux et limoneux, ayant une plus faible surface spécifique BET (< 4 m²/g). Ils regroupent tous les sédiments bruts ainsi que toutes les fractions intermédiaires et grossières.

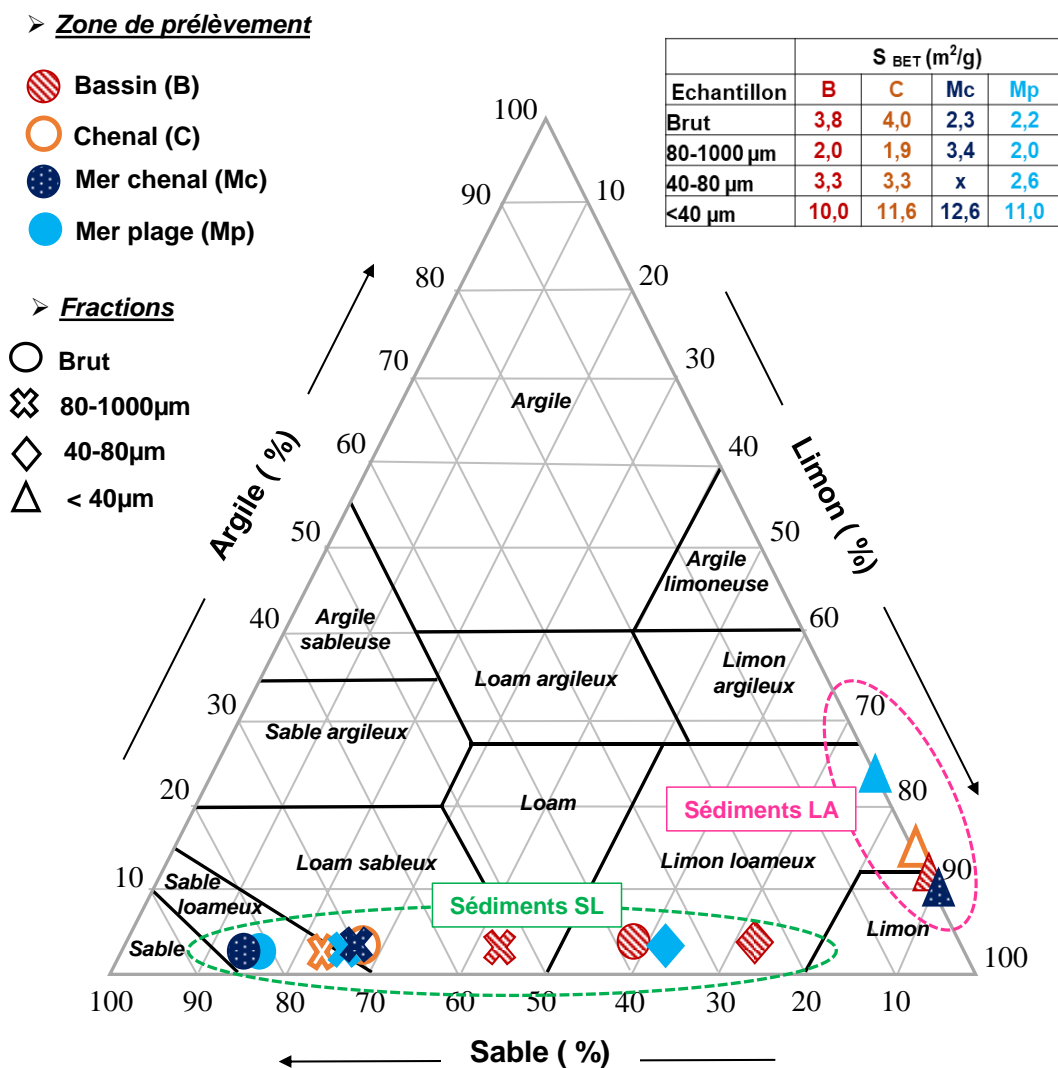


Figure 5-10 : Représentation des sédiments bruts et de leurs fractions granulaires dans le triangle des textures de l'USDA et leurs surfaces spécifiques BET associées.

Après la remise en suspension induite pour l'étude du comportement à la resédimentation, différents comportements ont été identifiés. Les sédiments étudiés (bruts et fractions granulaires) ayant une granulométrie hétérogène, l'influence sur le comportement à la resédimentation des diverses populations granulaires composant les sédiments est investiguée. Dans un premier temps, la méthodologie utilisée pour identifier les populations granulaires et leur influence sur le comportement à la resédimentation est détaillée pour les sédiments de la zone du bassin (brut et fractions granulaires). Les sédiments du bassin ont été choisis car ce sont les seuls pour lesquels, toutes les fractions granulaires ont pu être obtenues et être caractérisées. La méthodologie décrite, sera par la suite appliquée à l'ensemble de sédiments étudié c'est-à-dire les sédiments bruts et leurs fractions granulaires du bassin, du chenal, de la mer chenal et mer plage.

III. 1. 1. Méthodologie d'identification : cas des sédiments de la zone du bassin

Les profils de transmission et de rétrodiffusion du sédiment brut et des fractions granulaires du bassin, présentés sur la Figure 5-11, permettent d'identifier les différents modes de sédimentation de chacun des sédiments étudiés. Les cinétiques de clarification et de formation du dépôt (Figure 5-12) des sédiments bruts et des fractions granulaires du bassin, apportent plus de précision sur les différents comportements observés. L'évolution de la clarification du surnageant est quasi similaire pour le sédiment brut et les fractions granulaires comme on peut le voir sur la Figure 5-11 et la Figure 5-12a. Pendant les deux premières minutes de la resédimentation, toute la colonne est totalement turbide (pas de lumière transmise, $T = 0\%$), la transmission de la lumière débute après 2 minutes et le surnageant se clarifie progressivement jusqu'à 4 heures où il semble atteindre un plateau (65 % à 75 %). Il faut noter que l'intensité de la lumière transmise n'atteint jamais 84 % qui est l'intensité de transmission de l'eau déminéralisée (mesurée par le TurbiscanLab). Cela signifie qu'il reste des particules en suspension dans les surnageants sur toute la période étudiée (0 à 5h ou 0 à 24h). Les profils de rétrodiffusion (Figure 5-11), ainsi que les cinétiques de formation du dépôt (Figure 5-12b), diffèrent selon les fractions granulaires. Différents modes de sédimentation ont donc été identifiées comme montré dans la section II. 3 :

- pour le sédiment brut, ne présentant pas de front net de sédimentation, il sédimente par clarification. La hauteur du dépôt augmente et atteint un maximum de 8 mm à 2 minutes, puis subit une compaction pour finir par atteindre un plateau à 4,7 mm à 30 minutes ;
- pour les fractions grossière et intermédiaire, on n'observe pas de front net de sédimentation, ni de compaction, ils sédimentent uniquement par clarification. La hauteur du dépôt augmente avant d'atteindre à 20 minutes à une hauteur maximale de 3,3 mm et 2,3 mm respectivement pour la fraction grossière et la fraction intermédiaire ;
- pour la fraction fine, un front net de sédimentation séparant le dépôt du surnageant est observé. Au début de la resédimentation, le dépôt occupe toute la colonne à une hauteur de 40,3 mm, puis celui-ci diminue exponentiellement, avant d'atteindre un plateau à 5,5 mm à 30 minutes. Ce comportement est synonyme d'une sédimentation majoritairement en masse. Le surnageant étant cependant turbide, il se clarifie aussi au cours du temps.

La diversité des comportements à la resédimentation pour des sédiments dont seuls les paramètres granulaires varient, montre bien leur influence sur la resédimentation.

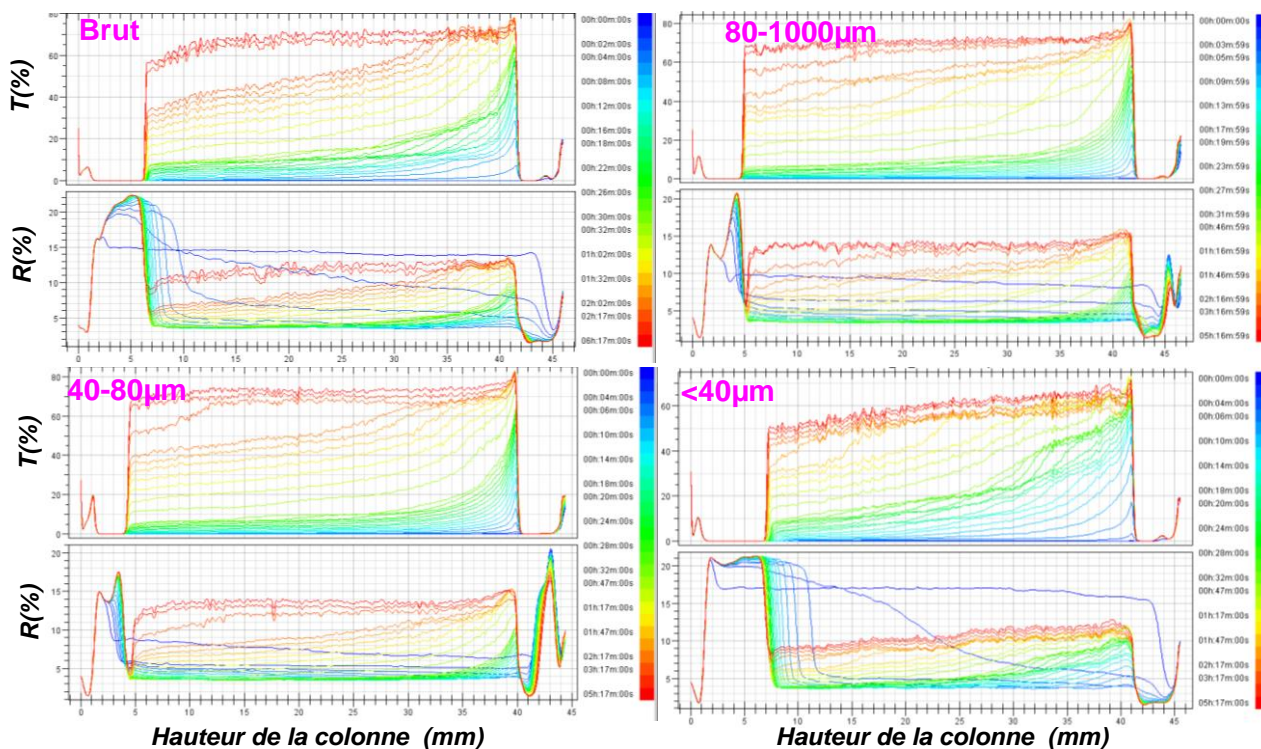
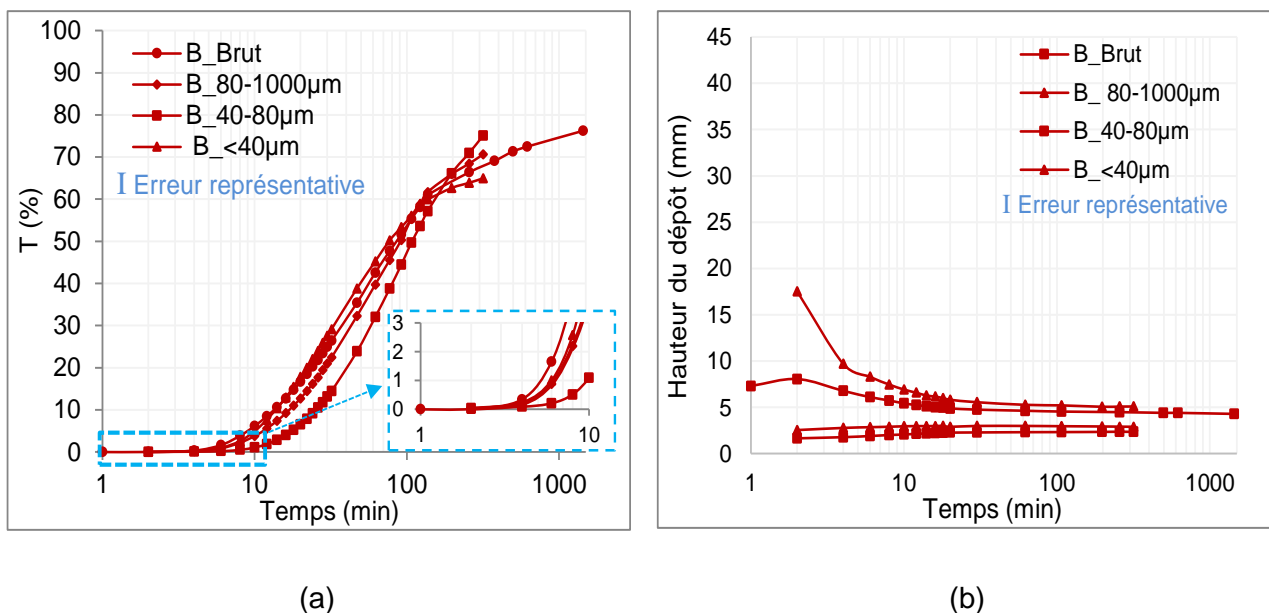


Figure 5-11 : Profils de transmission et de rétrodiffusion du sédiment brut, des fractions grossière (80-1000 µm), intermédiaire (40-80 µm) et fine (<40 µm) du bassin ($\Phi_v = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).



(a)

(b)

Figure 5-12 : Cinétiques de clarification (a) et de formation et compaction du dépôt (b) du sédiment brut et des fractions granulaires du bassin ($\Phi_v = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

Pour identifier les populations granulaires restant dans le surnageant et celles qui sédimentent et forment le dépôt dans les premières minutes du processus de resédimentation, la distribution en taille des particules dans le surnageant a été déterminée par granulométrie laser à 6 minutes de resédimentation. Le choix de 6 minutes correspond au moment où les dépôts des différents sédiments semblent presque formés en totalité et que le surnageant commence à transmettre de la lumière. Le prélèvement du surnageant a été réalisé, pour tous les échantillons, à une même hauteur relative de 50 % de la colonne de sédimentation. Les distributions en taille ont été déterminées pour le sédiment brut, ainsi que la fraction fine, et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-13. Que ce soit pour le sédiment brut ou pour la fraction fine, la même population granulaire est retrouvée dans le surnageant ; il s'agit des particules ayant un mode (diamètre médian) à 5 μm et un diamètre maximum (d_{max}) de 20 μm . Cela est cohérent avec la lumière transmise qui reste inférieure (65 à 75 %) à celle de l'eau déminéralisé (84 %), jusqu'à 24 h après la resuspension observée précédemment. Ces particules restent en suspension pendant toute la durée de l'étude 5 h à 24 h (selon la suspension).

Au bout de 6 minutes après la remise en suspension, les particules dont le diamètre est supérieur à 20 μm ont déjà sédimenté, elles se trouvent déjà au fond de la colonne de sédimentation et constituent donc le dépôt. Le sédiment brut et la fraction fine, dans leur globalité présentent des caractéristiques granulaires différentes (différence des proportions en argile, limon et argile et surface spécifique), cependant, seules les particules inférieures à 20 μm semblent rester en suspension. Le sédiment brut sédimente par clarification, tandis que la fraction fine sédimente en masse. Cette différence de mode de sédimentation ne semble pas exercer une influence sur la population granulaire restant dans le surnageant qui correspond toujours aux particules ayant un mode à 5 μm et un d_{max} de 20 μm . Cette analyse granulométrique, met en évidence la stabilité des particules inférieures 20 μm dans le surnageant et ce quel que soit le mode de sédimentation, tant que ces particules sont présentes initialement.

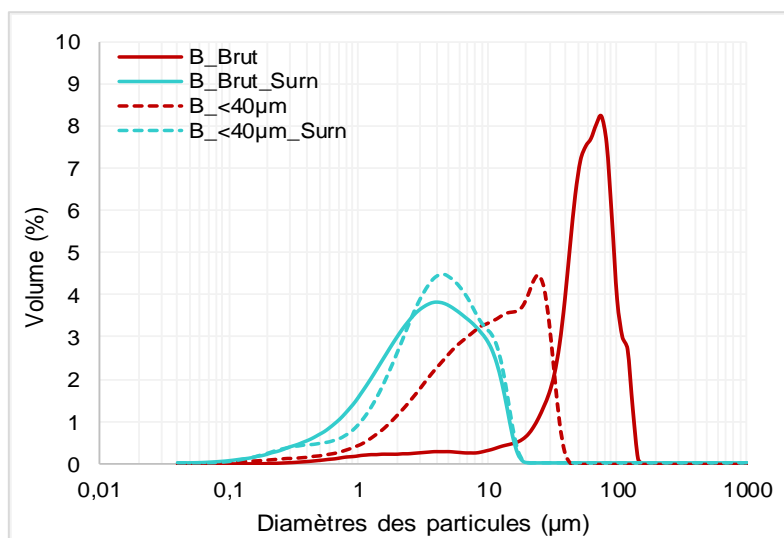


Figure 5-13 : Distributions granulométriques du surnageant (Surn) à 6 minutes de la resédimentation pour les sédiments bruts et la fraction fine (<40 µm) du bassin (B).

Les vitesses de clarification du surnageant et de formation du dépôt ont pu être calculées à partir des courbes de cinétique. Suivant l'allure des courbes, trois différentes zones de changement de pente ont été identifiées sur les cinétiques de clarification : de 2 à 6 minutes, de 6 minutes à 4 heures et au-delà de 4 heures. La vitesse de clarification de l'intervalle de temps allant de 0 à 2 minutes n'a pas été prise en compte car elle est nulle (intensité de la lumière égale à 0). Pour les cinétiques de formation du dépôt, trois zones ont aussi été considérées : 0 à 4 minutes, de 6 à 30 minutes et de 30 minutes à plus. Les vitesses obtenues pour les sédiments du bassin (bruts et fractions) sont présentées sur la Figure 5-14. Cette figure montre que la clarification du surnageant se fait en 4 heures. Au-delà de ces 4 heures, la vitesse de clarification est quasiment nulle pour tous les sédiments quelle que soit la fraction considérée. Les particules restant dans le surnageant après 4 heures semblent être dans un état stable en suspension dans l'eau. De 6 minutes à 4 heures, la vitesse de clarification semble être quasiment la même ($\sim 0,3$ %/min) quelle que soit la granulométrie des sédiments. Cette vitesse de clarification peut être attribuée aux particules inférieures à 20 µm, d'après l'analyse granulométrique effectuée à 6 minutes pour le sédiment brut et la fraction fine, discuté précédemment (Figure 5-13). Cette population granulaire qui est commune à tous les sédiments étudiés (bruts et fraction du bassin), est donc celle qui sédimente à partir de 6 minutes lors du processus de resédimentation. Comme nous l'avons abordé dans le chapitre 3, malgré le fractionnement, toutes les fractions granulaires contiennent des sédiments fins (<40 µm).

La formation du dépôt quant à elle, se fait en 30 minutes (Figure 5-14b), mais l'essentiel du dépôt, se forme durant les 4 premières minutes du processus de resédimentation. Les vitesses de formation de dépôt dans les quatre premières minutes sont beaucoup plus élevées (0,1 à 7,6 mm/min), qu'au-delà de 4 minutes (0,0 à 0,2 mm/min). Comme cela a été dit précédemment, grâce à l'analyse

granulométrique, les particules constituant le surnageant à 6 minutes de la resédimentation, ont été identifiées comme étant inférieures à 20 μm .

Durant les quatre premières minutes, la vitesse de formation du dépôt de la fraction fine (7,6 mm/min) est respectivement 8, 23 et 76 fois plus élevée que celle du sédiment brut (1,0 mm/min), de la fraction grossière (0,3 mm/min) et la fraction intermédiaire (0,1 mm/min). Sachant que le sédiment brut, la fraction grossière et la fraction intermédiaire sédimentent par clarification, tandis que la fraction fine sédimente majoritairement en masse, le mode de sédimentation a aussi une influence sur la vitesse de sédimentation.

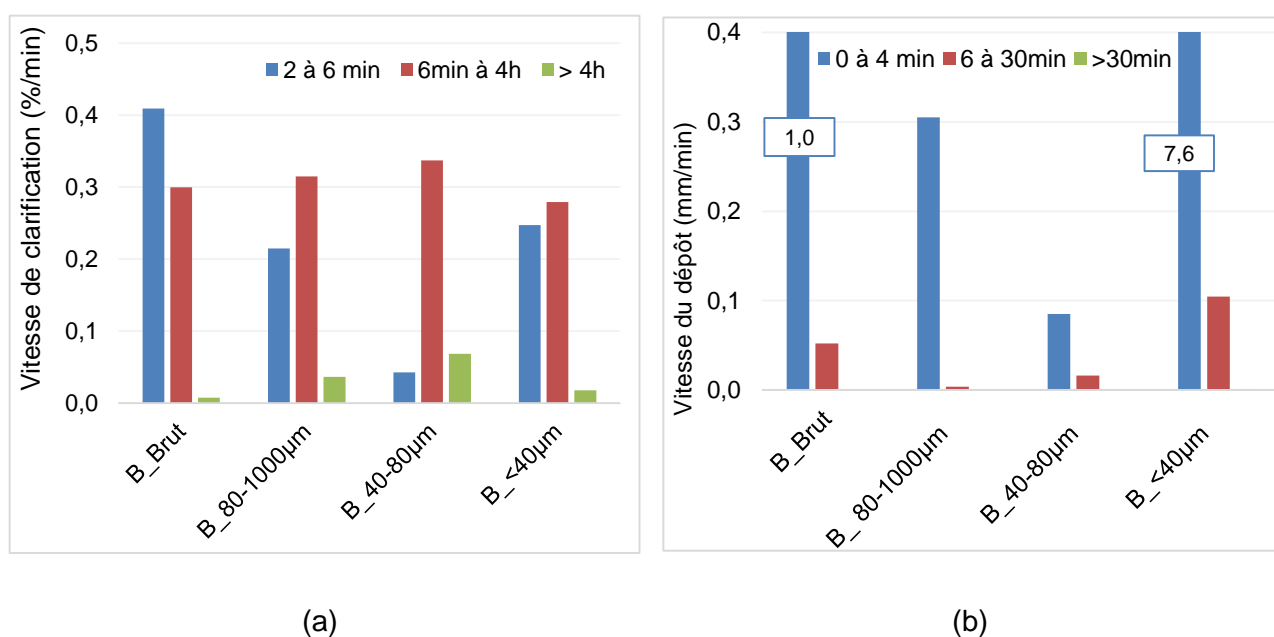


Figure 5-14 : Vitesses de clarification du surnageant (a) et de formation du dépôt (b), pour les fractions granulaires et le sédiment brut du bassin (B) ($\Phi_v = 2,5 \%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

Après avoir décrit, la méthodologie appliquée pour identifier les populations granulaires et leur impact sur le comportement à la resédimentation pour le sédiment brut et les fractions granulaires des sédiments de la zone du bassin, la même méthodologie a été appliquée à l'étude de l'ensemble des sédiments du bassin, du chenal, de la mer chenal et de la mer plage. La granulométrie ayant une influence sur le comportement à la resédimentation, les résultats de l'étude pour l'ensemble des sédiments, sont présentés selon les groupes de sédiments (sédiments SL et sédiments LA).

III. 1. 2. Resédimentation des sédiments sableux et limoneux (SL)

Pour les sédiments SL, une sédimentation par clarification est observée. Cependant, pour les sédiments bruts du bassin et du chenal, en plus de sédimentation par clarification, un réarrangement par compaction est aussi constaté. Ainsi, les sédiments SL peuvent encore être subdivisés en deux sous-catégories selon leur mode de sédimentation :

- Les sédiments SL1, qui sédimentent par clarification suivie d'une compaction du dépôt (Figure 5-16b) ;
- Les sédiments SL2, qui sédimentent par clarification uniquement (Figure 5-17b).

La compaction des sédiments SL1, peut être due à la présence de particules fines en plus grande proportion. En effet, il y a une légère différence entre les surfaces spécifiques des deux types de sédiments. Les sédiments SL1 ont des surfaces spécifiques comprises entre 3,8 et 4,0 g/m², tandis que celles des sédiments SL2 sont comprises entre 2,0 et 3,4 g/m².

Les profils de transmission et de rétrodiffusion du sédiment brut et des fractions granulaires, sont présentés sur la Figure 5-15. Sur cette dernière, sont illustrés les deux sédiments SL1 et seulement une partie des sédiments SL2, les sédiments SL2 étant nombreux, deux exemples représentatifs ont été présentés. Les cinétiques de clarification et de formation de dépôt des suspensions des sédiments SL1 et SL2 sont illustrées respectivement sur la Figure 5-16 et la Figure 5-17. L'évolution du surnageant, représentée sur la Figure 5-16a et sur la Figure 5-17a, suit la même tendance pour tous les sédiments. Pendant les deux premières minutes de la resédimentation, toute la colonne est totalement turbide (pas de lumière transmise, $T = 0 \%$), la transmission de la lumière débute après 2 minutes et le surnageant se clarifie progressivement jusqu'à 4 heures où il semble atteindre un plateau ($T = 70 \text{ à } 75 \%$). L'intensité de la lumière transmise reste inférieure à 84 % qui est la transmission de l'eau déminéralisée, ce qui signifie qu'il reste des particules en suspension sur toute la période étudiée (0 à 5 h ou 0 à 24 h). La différence de comportement à la sédimentation est notable sur les profils de rétrodiffusion et les cinétiques de formation de dépôt (Figure 5-15, Figure 5-16 b et Figure 5-17b).

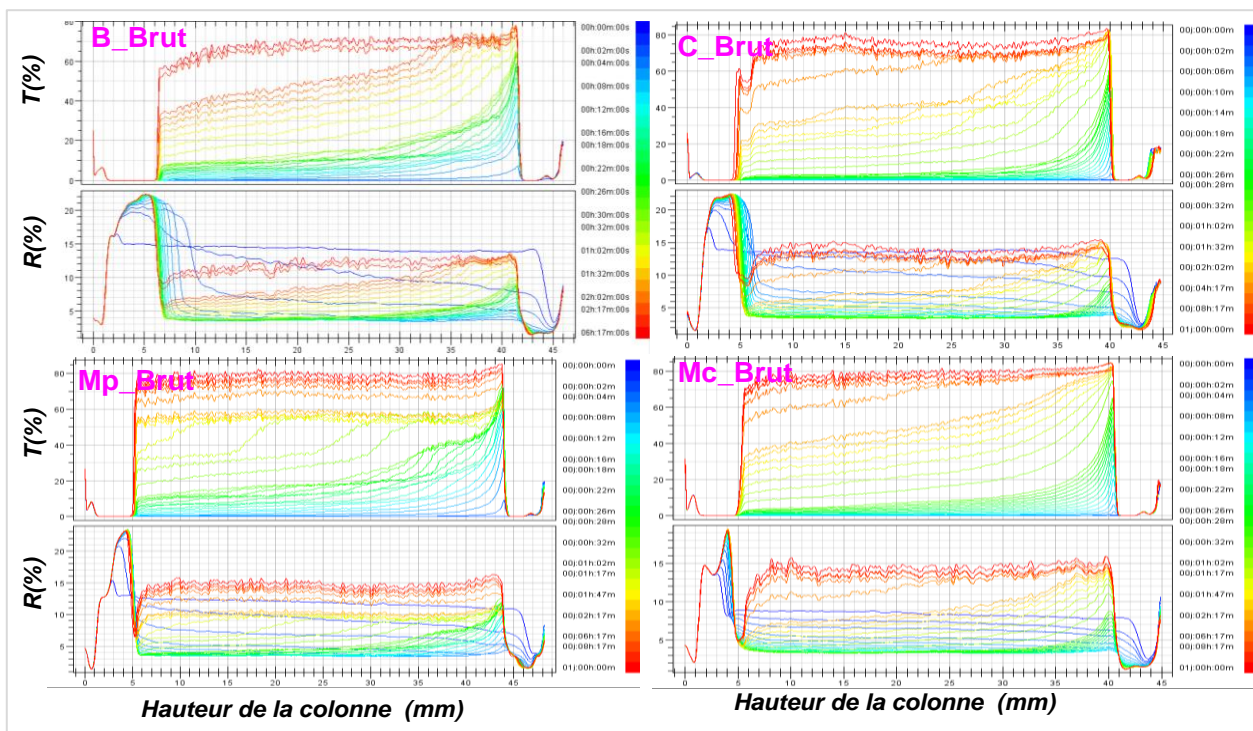


Figure 5-15 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts du bassin (B) et du chenal (C), classés sédiment sableux et limoneux (SL1) et de sédiments bruts de la mer chenal (Mc) et de la mer plage (Mp) classés sédiments sableux et limoneux (SL2) ($\Phi_V = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

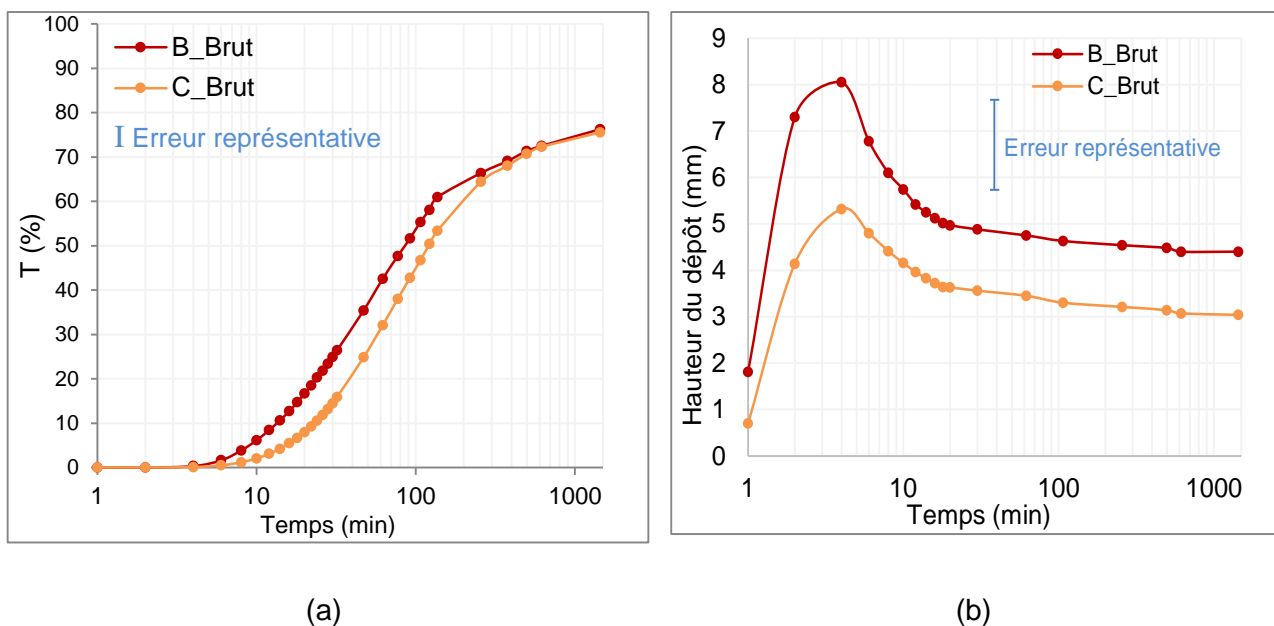


Figure 5-16 : Cinétiques de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des sédiments sableux et limoneux (SL1) du bassin (B) et du chenal (C) ($\Phi_V = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

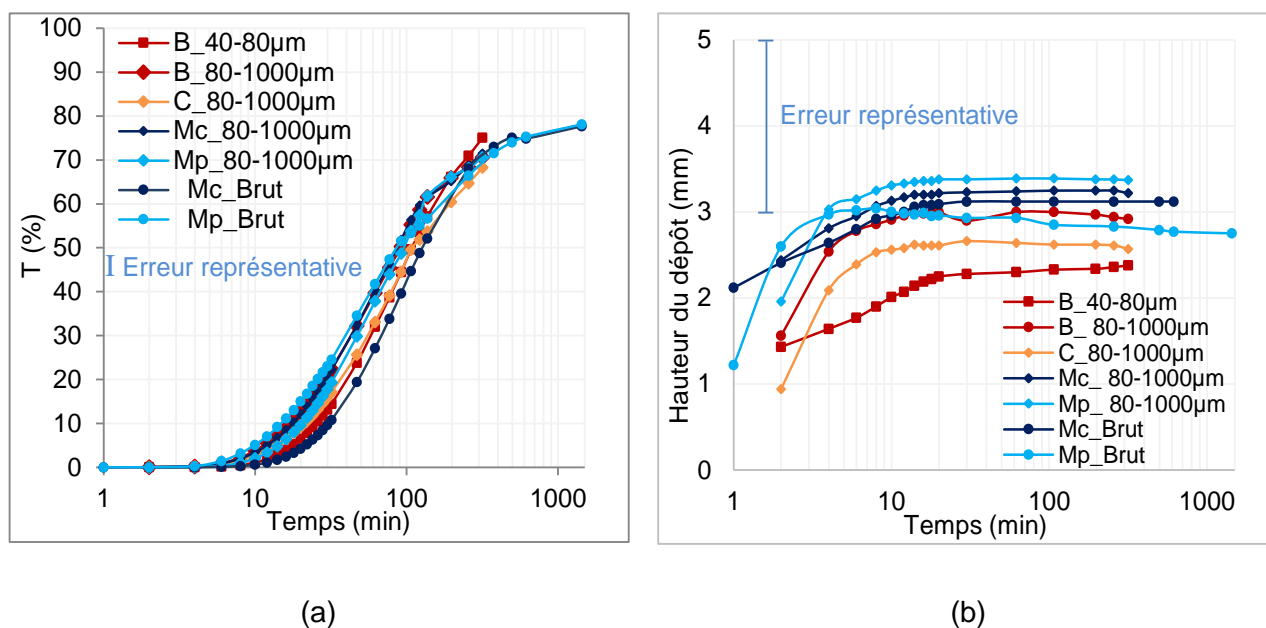


Figure 5-17 : Cinétiques de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des sédiments sableux et limoneux (SL2) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_v = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

Afin d'identifier les populations granulaires restant en suspension, des analyses granulométriques des surnageants représentant chaque catégorie (sédiment brut du bassin pour les SL2 et les sédiments bruts de la mer plage les sédiments SL1) ont été effectuées à 6 minutes du processus de resédimentation. Les distributions en taille obtenus sont présentées sur la Figure 5-18 pour les sédiments bruts du bassin (SL2) et de la mer plage (SL1). Les particules restant en suspension dans le surnageant à 6 minutes ont un mode allant de $4\ \mu\text{m}$ à $6\ \mu\text{m}$ et un diamètre maximum pour tous de $20\ \mu\text{m}$. Ces particules restent donc en suspension, jusqu'à 5 h ou 24 h après la resuspension (intensité de la lumière transmise comprise entre 70 % et 75 %).

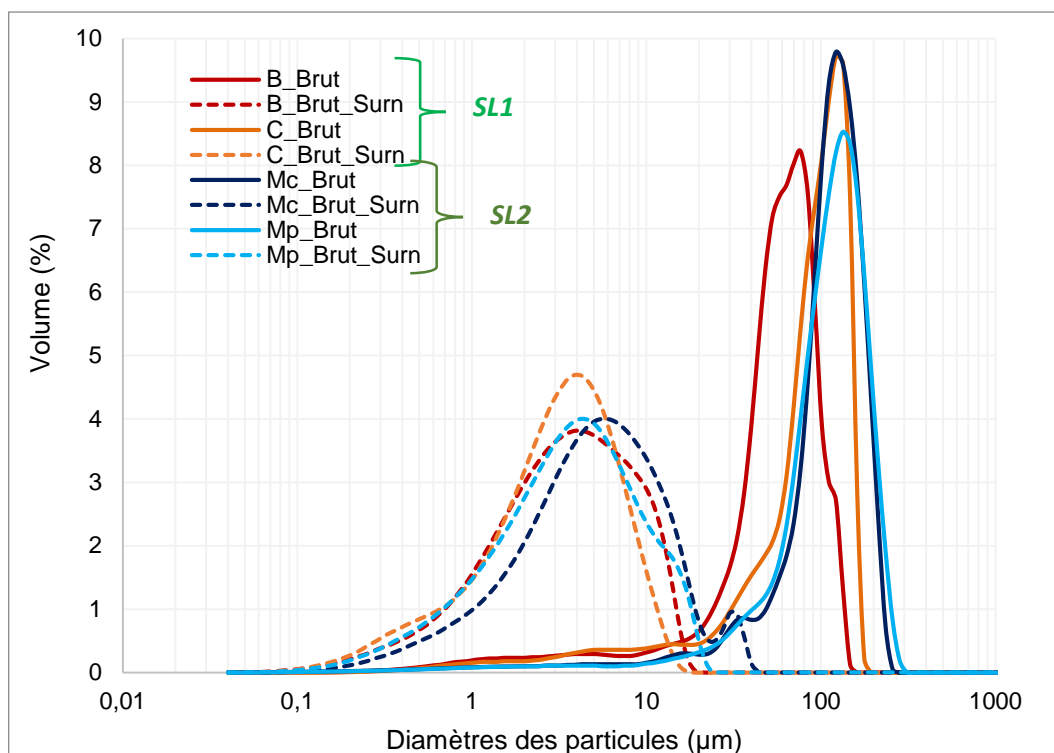


Figure 5-18 : Distributions granulométriques du surnageant (Surn) à 6 minutes de resédimentation pour les sédiments bruts de la mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_v = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

Les vitesses de clarification et de formation de dépôt des sédiments SL1 et SL2 ont été calculées et sont reportées sur la Figure 5-19. La clarification du surnageant (Figure 5-19a) se fait en 4 heures, au-delà de ces 4 heures, la vitesse de clarification est quasiment nulle pour tous les sédiments considérés. Les particules restant dans le surnageant après 4 heures semblent être dans un état stable en suspension dans l'eau. De 6 minutes à 4 heures, la vitesse de clarification (Figure 5-19a) semble être quasiment la même ($\sim 0,3\%$ /min) quel que soit le sédiment considéré. Cette vitesse de clarification peut être attribuée aux particules $< 20\ \mu\text{m}$, d'après l'analyse granulaire effectuée à 6 minutes pour le sédiment brut et la fraction fine présenté précédemment sur la Figure 5-18. Cette population granulaire qui est commune à tous les sédiments étudiés (bruts et fraction du bassin), est donc celle qui sédimente à partir de 6 minutes. Comme nous l'avons abordé dans le Chapitre 1, malgré le fractionnement, toutes les fractions granulaires contiennent des sédiments fins ($< 40\ \mu\text{m}$).

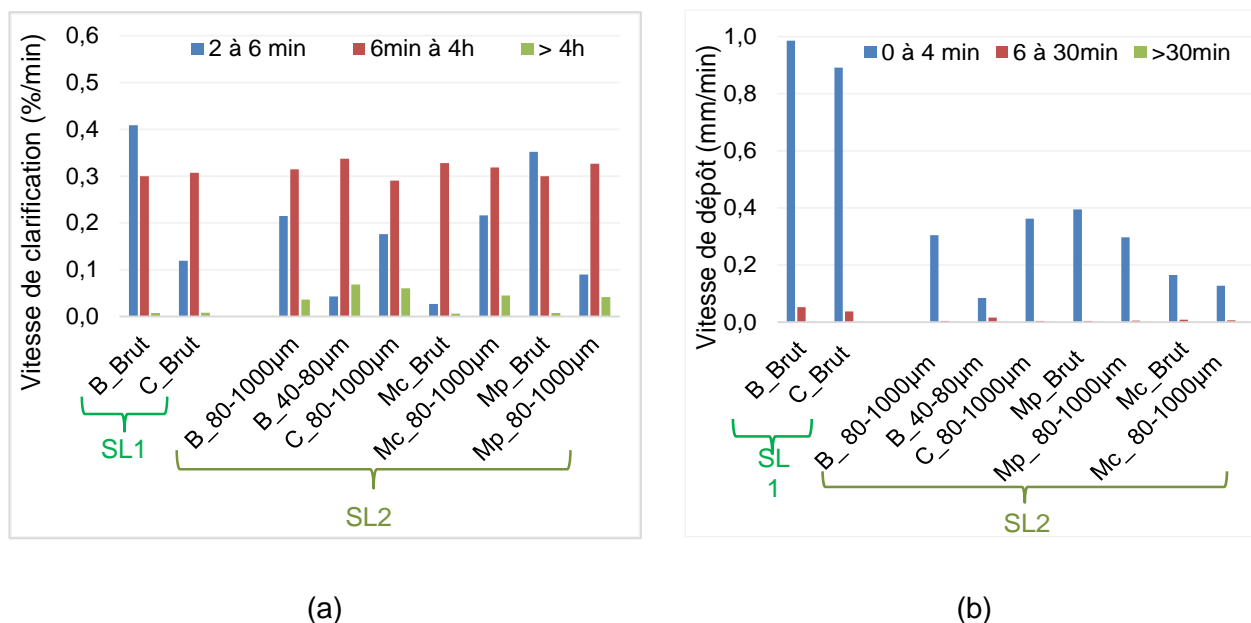


Figure 5-19 : Vitesses de clarification du surnageant (a) et de formation du dépôt (b) pour les sédiments sableux et limoneux (SL) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_v = 2,5 \% v/v$, dans l'eau de mer synthétique).

Enfin, les dépôts finaux des différentes suspensions de sédiments étudiés, sont tous hétérogènes, tel qu'illustré Figure 5-20 . Ils présentent tous deux couches de sédiment, résultant du tri granulaire qui se produit lors d'une sédimentation par clarification comme discuté précédemment section II. 3. 1. En effet de nombreuses études, ont montré que si les sédiments remis en suspension sont un mélange de sédiments non cohésifs (sables) et cohésifs (limons et surtout les argiles), un tri granulaire se fait pendant la resédimentation, les sables en bas et les fines au-dessus. Ces fines particules étant cohésives, elles forment une couche dite de « boue fluide » [19], [134]–[136], [138].

La démarcation entre les deux couches étant visible à l'œil nu, les largeurs du dépôt final hétérogènes formés au bout de 24 h et des deux couches ont été mesurés à l'aide d'une règle puis reportés sur la Figure 5-21a. Les teneurs en particules fines (<2 µm, 20 µm et 40 µm) des sédiments SL sont présentés sur la Figure 5-21b. Les sédiments SL1 contiennent deux fois plus de particules fines, inférieures à 20 µm (12 %) que les sédiments SL 2 (6 %). Les sédiments SL1 ont formé des plus larges dépôts (5,4 mm) que les sédiments SL2 (3,6 et 4,0 mm). La couche supérieure est aussi plus large pour les sédiments SL (3,6 et 4,0 mm) que pour les sédiments SL2 (1,3 et 2,2 mm). Il semble donc que la largeur du dépôt totale et de la couche supérieure augmentent avec l'augmentation de la teneur en particules fines (<20 ou <40 µm) présentement initialement.

La forte teneur en particules fines pour les sédiments SL1, peut aussi être à l'origine de phénomènes d'agglomération de ces fines particules. En effet, les sédiments SL sont les seuls à avoir subi le

processus de compaction de leur dépôt. Comme cela a été illustré précédemment Figure 5-9, les particules s'organisent en une structure de type nid d'abeilles avec une forte densité en eau, puis la structure se tasse sous son propre poids [180].

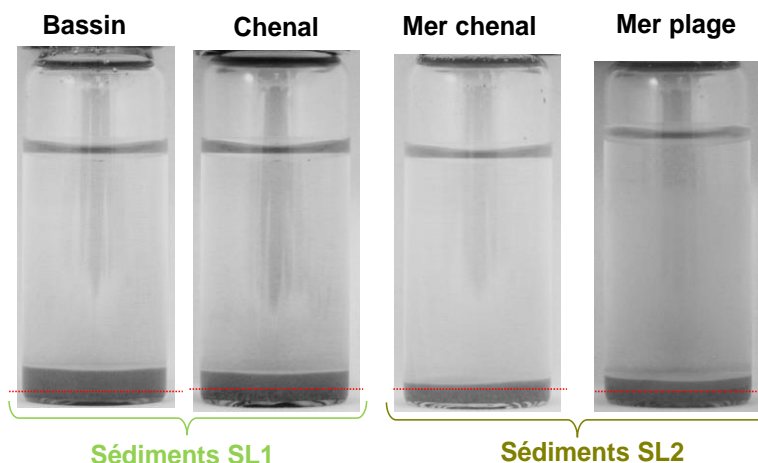


Figure 5-20 : Photographie des suspensions à 24h de la resédimentation, montrant les dépôts multicouches formés par les sédiments sableux et limoneux (SL). Le trait rouge en pointillés montre la limite entre les deux couches ($\Phi_v = 2,5\%$ v/v, dans l'eau de mer synthétique).

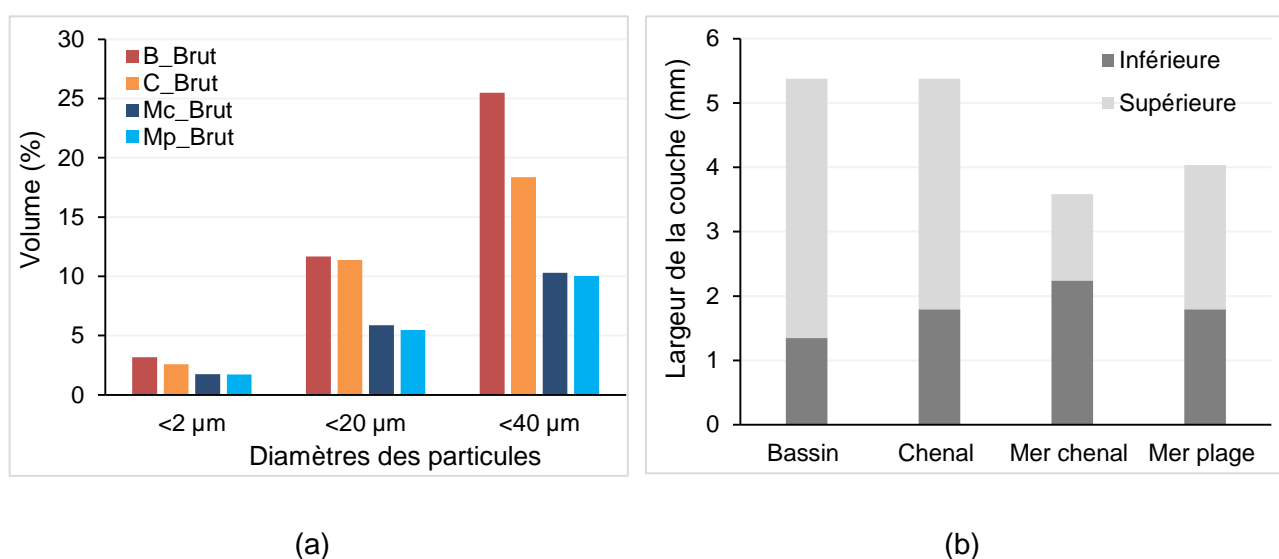


Figure 5-21 : Teneurs initiales en particules fines des sédiments SL (a) et largeur des couches supérieure et inférieure des dépôts hétérogènes formés après 24h de la resédimentation par les sédiments sableux et limoneux (SL) (b).

III. 1. 3. Resédimentation des sédiments limoneux et argileux

Cette catégorie de sédiment concerne toutes les fractions fines (bassin, chenal, mer chenal et mer plage) que nous avons nommées les sédiments LA. Comme cela a déjà été abordé précédemment, ces dernières ne contiennent pas de sables, mais ont une forte teneur en argile, allant de 9 % à 23 %.

Les cinétiques de clarification et de formation de dépôts des sédiments LA, sont illustrées sur la Figure 5-22. Comme pour les sédiments SL, l'évolution du surnageant pour tous ces sédiments est quasiment la même (Figure 5-22 a). Les cinétiques de clarification des sédiments LA suivent la même tendance que celles des sédiments SL discutées précédemment. Pendant les deux premières minutes de la resédimentation, toute la colonne est totalement turbide ($T = 0\%$), la transmission de la lumière débute après 2 minutes et le surnageant se clarifie progressivement jusqu'à 4 heures où il semble atteindre un plateau à T compris entre 63 % et 68 %. L'intensité de la lumière transmise reste inférieure à 84 % qui est la transmission de l'eau déminéralisée, ce qui signifie qu'il reste des particules en suspension sur toute la période étudiée (0 à 5 h). L'intensité de la lumière transmise dans le surnageant des sédiments LA (63 % à 68 %) à 4 heures est inférieure à celle des sédiments SL (71 % à 75 %), ce qui signifie qu'il reste plus de particules en suspension pour les sédiments LA que pour les sédiments SL.

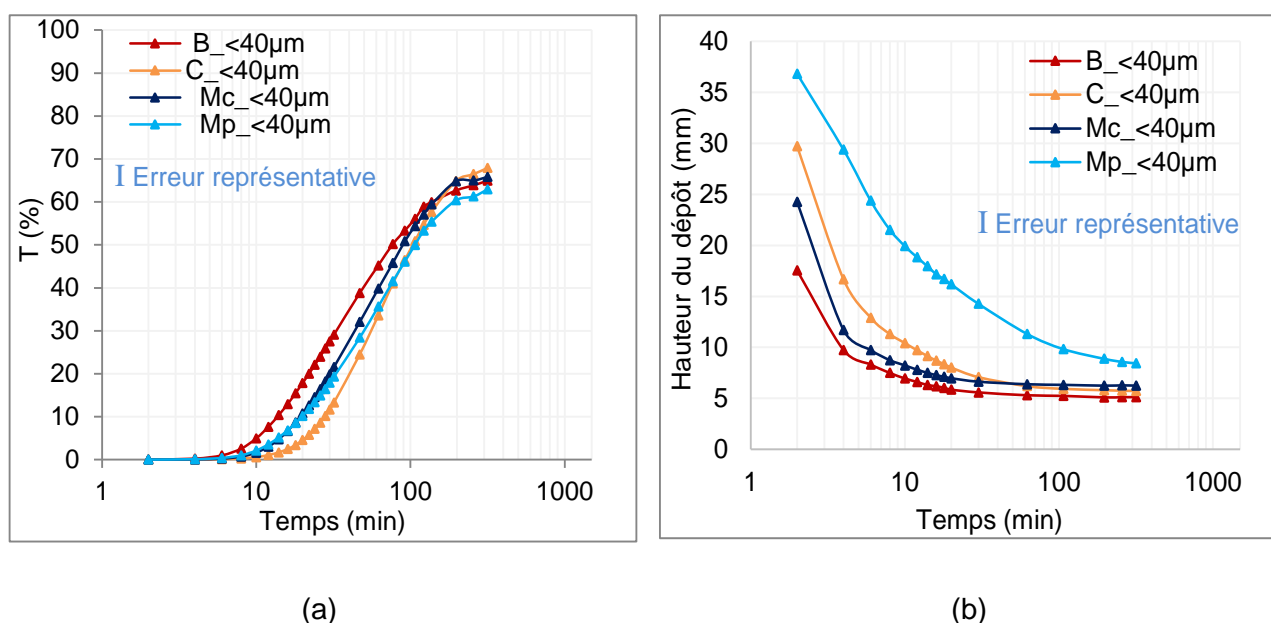


Figure 5-22 : Cinétiques de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des fractions fines du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_v = 2,5\%$ dans l'eau de mer synthétique).

Les particules de sédiments fins, pourraient être à l'origine de la sédimentation en masse. En effet, ce mode n'est observé qu'en présence de particules fines en grande proportion, plus particulièrement les argiles. Par exemple, la sédimentation en masse n'a été rencontrée que pour les fractions fines (<40 µm). Dans le Chapitre 3, ces mêmes fractions ont été désignées comme ayant les plus grandes surfaces spécifiques et aussi de plus grandes teneurs en matières organiques (COT). Les surfaces spécifiques ainsi que les teneurs en COT des sédiments bruts et des fractions granulaires de tous les sédiments sont rappelées sur la Figure 5-23. Les grandes surfaces spécifiques et la présence de la matière organique en plus forte proportion des sédiments LA, peuvent être à l'origine de l'augmentation des forces d'interactions interparticulaires. Effectivement, selon Mietta [18] plus la surface spécifique est développée, plus les interactions entre les particules sont possibles. De plus la matière organique contient des fonctions chimiques (charges positives et négatives, groupement alcool, cétone, acide etc...) qui peuvent être à l'origine de différentes interactions [118], [119], [134].

La sédimentation en masse des sédiments LA, peut être expliquée par leurs paramètres granulaires (grande surface spécifique et granulométrie fine), les interactions qui se renforcent de par la nature chimique des constituants des sédiments en suspension mais aussi à leur forte concentration (forte teneur en COT).

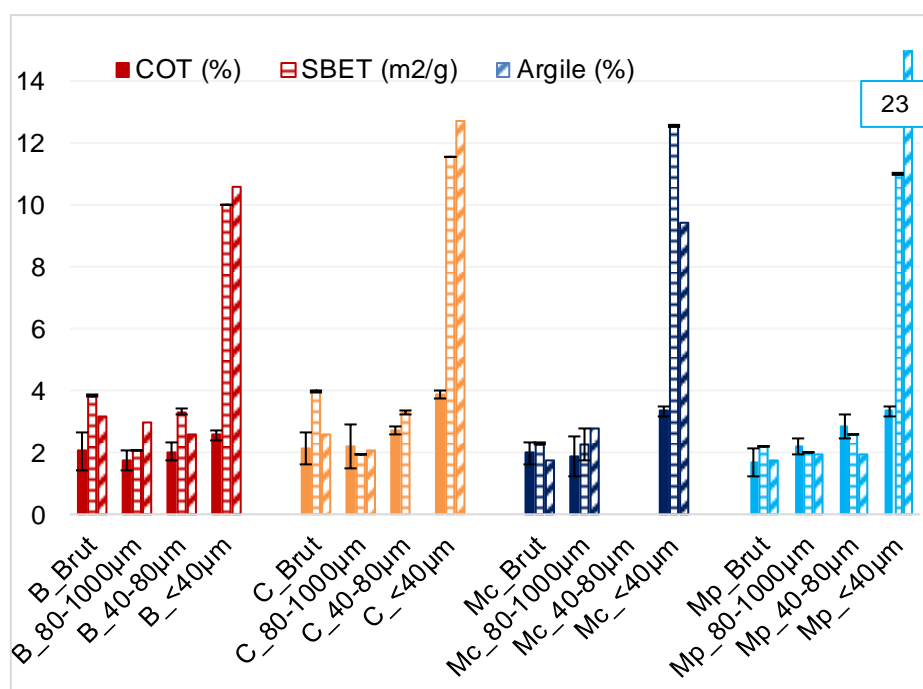


Figure 5-23 : Composition en matière organique (représentée par le COT), surfaces spécifiques (SBET) et composition en argiles des sédiments (bruts et fractions) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

L'évolution de la distribution en taille dans le surnageant a été suivie sur une période de 20 minutes de resédimentation, aux temps de 0, 2, 4, 6 et 20 minutes pour les sédiments LA. Les distributions en tailles obtenues, sont présentées sur la Figure 5-24. Au début de la resédimentation ($t=0$), toutes les suspensions de sédiment ont un mode (diamètre médian) compris entre 11 μm et 20 μm avec un diamètre maximum (d_{max}) compris entre 30 μm et 40 μm . A deux minutes, le changement de la granulométrie des particules en suspension est très léger, le plus remarquable étant celui des sédiments de la mer chenal dont le d_{max} passe de 40 μm à 30 μm , comme illustré sur la Figure 5-24c. A 4 minutes, pour tous les sédiments, une évolution remarquable de la granulométrie peut être observé, le d_{max} passe de 30 μm à 20 μm et un shift du mode à 10 μm , 8 μm , 6 μm et 7 μm respectivement pour le bassin, chenal, mer chenal et mer plage. A vingt minutes, il ne reste en suspension que les particules inférieures à 15-18 μm avec un mode de 5-6 μm . En vingt minutes, les particules en suspension shift d'un mode de 11-20 μm avec un d_{max} de 30-40 μm à un mode de 5-6 μm et un d_{max} de 15-18 μm . Pour les sédiments LA, les particules qui restent stables dans la suspension, jusqu'à 24 h ($T= 63-68 \%$) après la remise en suspension sont donc aussi des particules inférieures à 20 μm , comme pour les sédiment SL. Cependant, il reste plus de particules fines (<20 μm) en suspension pour les sédiments LA ($T = 63 \%$ à 68%) que pour les sédiments SL ($T = 71 \%$ à 75%).

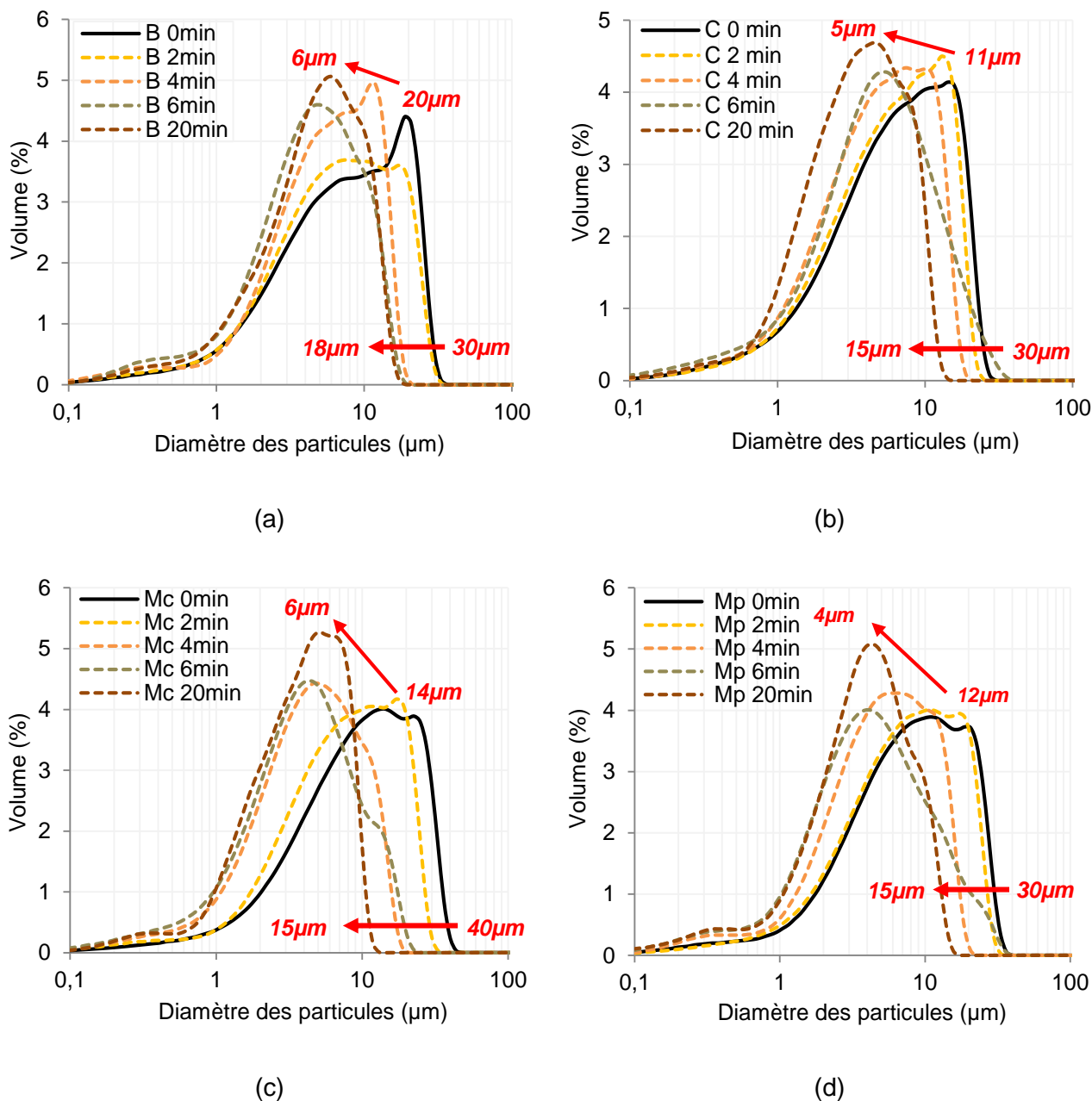


Figure 5-24 : Suivre des distributions granulométriques du surnageant pendant les 20 premières minutes de la resédimentation pour les fractions fines (sédiments limoneux et argileux) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_v = 2,5\%$ dans l'eau de mer synthétique).

Les vitesses de clarification et de formation de dépôt des sédiments LA ont été calculées et sont reportées sur la Figure 5-25. La clarification du surnageant (Figure 5-25a) se fait en 4 heures ; au-delà de ces 4 heures, la vitesse de clarification est quasiment nulle pour tous les sédiments considérés. De 6 minutes à 4 heures, la vitesse de clarification semble être quasiment la même ($\sim 0,3\%$ /min) quel que soit le sédiment considéré. Cette vitesse de clarification peut être attribuée aux particules ayant un mode de 5-6 μm et un d_{max} de 20 μm , car cette population granulaire reste dans

le surnageant, d'après l'analyse granulaire effectuée à 6 minutes (Figure 5-24). Dans les quatre premières minutes, la sédimentation se fait très rapidement à des vitesses comprises entre 3 et 8 mm/min par rapport à la vitesse des autres sédiments dans ce même intervalle de temps : entre 0,1 et 0,4 mm/min pour les sédiments SL2 et entre 0,9 et 1,0 mm/min pour les sédiments SL1. Au-delà de quatre minutes, la sédimentation se fait beaucoup plus lentement à une vitesse inférieure à 0,5 mm/min.

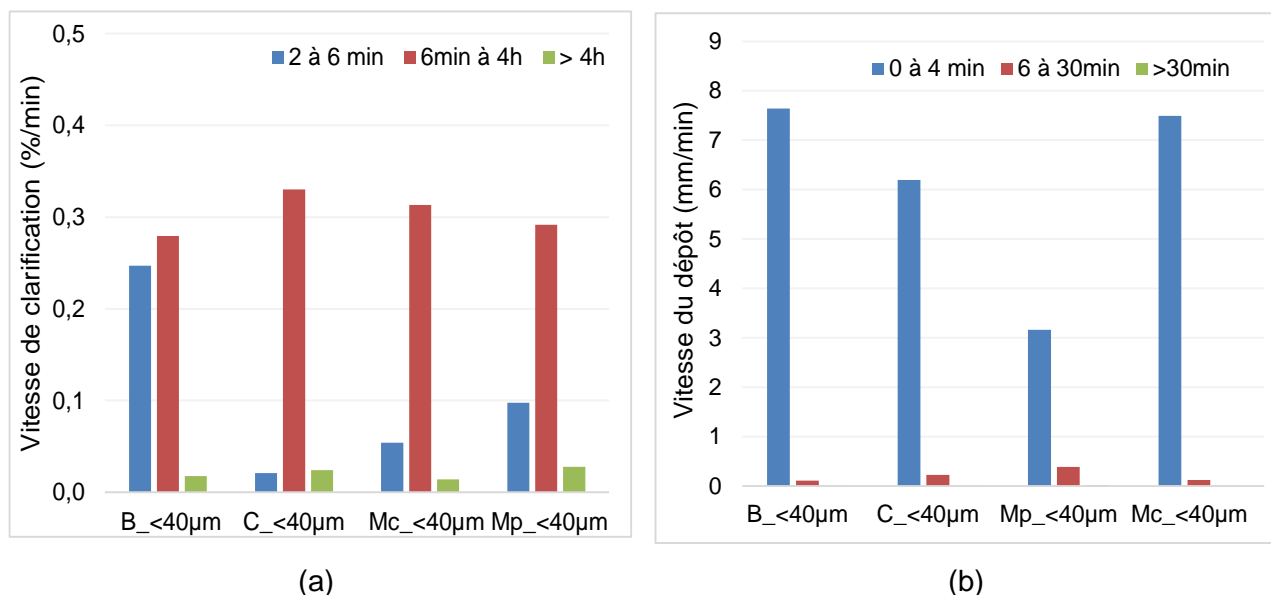


Figure 5-25 : Vitesse de clarification du surnageant (a) et de formation du dépôt (b) pour les sédiments sableux et limoneux et argileux (LA) du bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp) ($\Phi_v = 2,5 \%$ dans l'eau de mer synthétique).

III. 2. Impact de la force ionique

La salinité moyenne de l'eau de mer est de 35 [42], [43]. Dans quelques mers semi-fermées jouant le rôle de bassins de dilution ou de bassins de concentration, on trouve des salinités beaucoup plus faibles ou plus fortes : moins de 10 en mer Baltique, de 18 à 22 en mer Noire, de 37 à 39 en Méditerranée, de 40 à 42 en mer Rouge [43]. Effectivement, dans les régions où l'évaporation l'emporte sur les précipitations et les apports d'eau douce, comme c'est le cas en Méditerranée, la salinité des eaux augmente [152].

La salinité pouvant donc varier selon les zones de la mer, il est intéressant d'examiner son influence sur le comportement à la resédimentation lors de la remise en suspension des sédiments. En effet, selon la littérature, la présence de sel peut avoir une influence sur l'état d'agglomération/dispersion des particules de sédiments. Comme cela a été vu au Chapitre 1 VI. 3, selon la quantité et la nature des sels présents dans une suspension de sédiment, il peut y avoir un effet d'agglomération ou de

dispersion des particules. Ce changement d'état d'agglomération/dispersion, pouvant ensuite aussi impacter le comportement à la sédimentation des particules en question.

Afin d'investiguer l'influence de la force ionique sur le comportement à la resédimentation, des suspensions de sédiments bruts du bassin et de la mer plage, ont été préparées dans l'eau de mer synthétique (EMS) et dans l'eau déminéralisée (ED). L'étude a donc été réalisée dans deux milieux de salinité très différentes afin de mieux se rendre compte de l'impact de la salinité. L'EMS a été préparée à une salinité de 35 et celle de l'ED est proche de 0. La fraction volumique des suspensions est fixée à 2,5 %. Les sédiments étudiés ont la même composition minérale (majoritairement constitués de quartz et calcite, cf. Chapitre 3 III. 2) et ont également à peu près la même densité (2,61-2,71 g/cm³). Le paramètre qui varie est donc celui de la salinité (conductivité). La salinité étant fonction de la conductivité (σ), c'est la conductivité qui est le paramètre mesuré au cours de cette étude. Deux milieux (ED et EMS) ayant des conductivités (σ) assez différentes ont été utilisés afin de bien accentuer le possible effet de la salinité sur le comportement à la sédimentation :

- conductivité de l'ED (σ_{ED}) : $5,1 \pm 1,0$ mS/cm ;
- conductivité de l'EMS (σ_{EMS}) : $51,0 \pm 1,0$ mS/cm.

Les profils de transmission et rétrodiffusion obtenus dans l'ED et l'EMS des sédiments du bassin et de la mer plage sont présentés respectivement sur la Figure 5-26 et la Figure 5-27. Les profils des deux sédiments, présentent une clarification du surnageant et pas de front net de sédimentation observé. La sédimentation se fait donc par clarification, que ça soit dans l'ED ou dans l'EMS. Le dépôt formé à la fin du processus de sédimentation présente deux couches, résultant du « tri granulaire » qui se produit au cours de la sédimentation par clarification.

La différence de conductivité, donc de la force ionique des deux milieux (ED et EMS), ne semble pas, dans ce cas, avoir d'influence sur le mode de sédimentation.

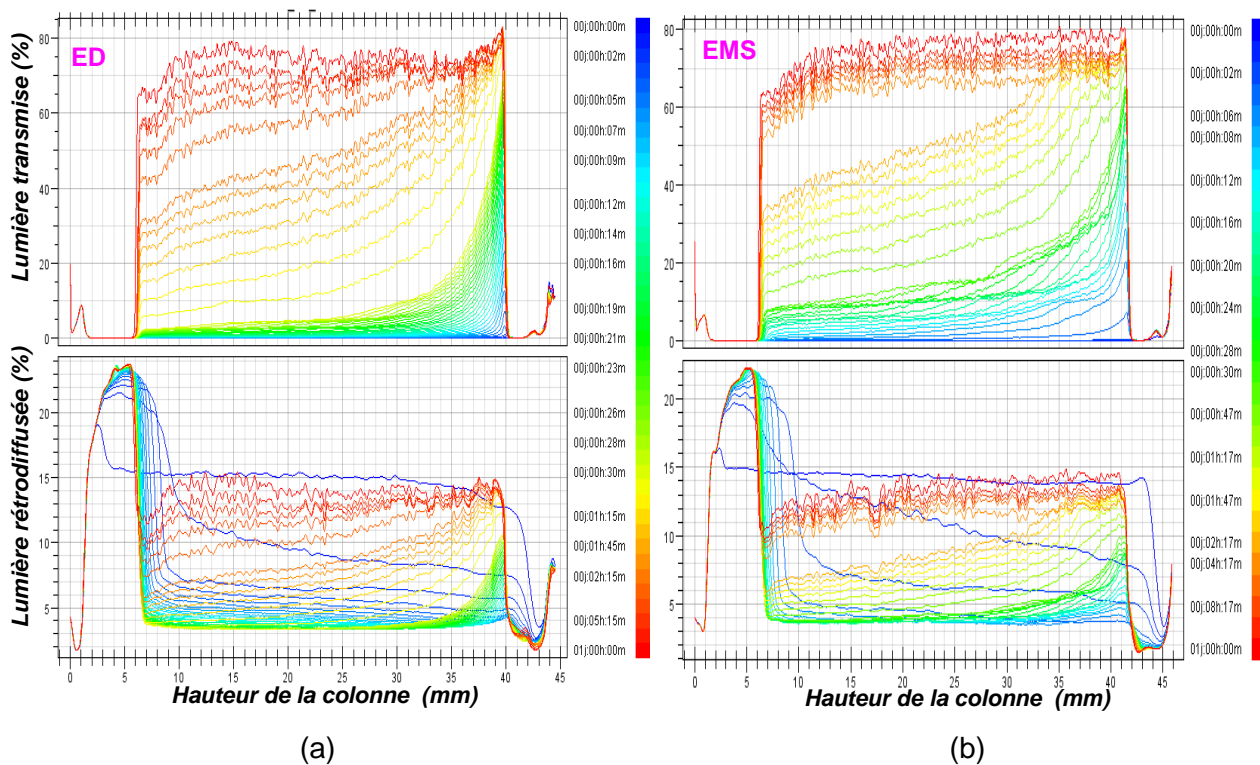


Figure 5-26 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts du bassin dans l'eau de mer synthétique (EMS) (a) et dans l'eau déminéralisée (ED) (b) ($\Phi_V = 2,5\%$).

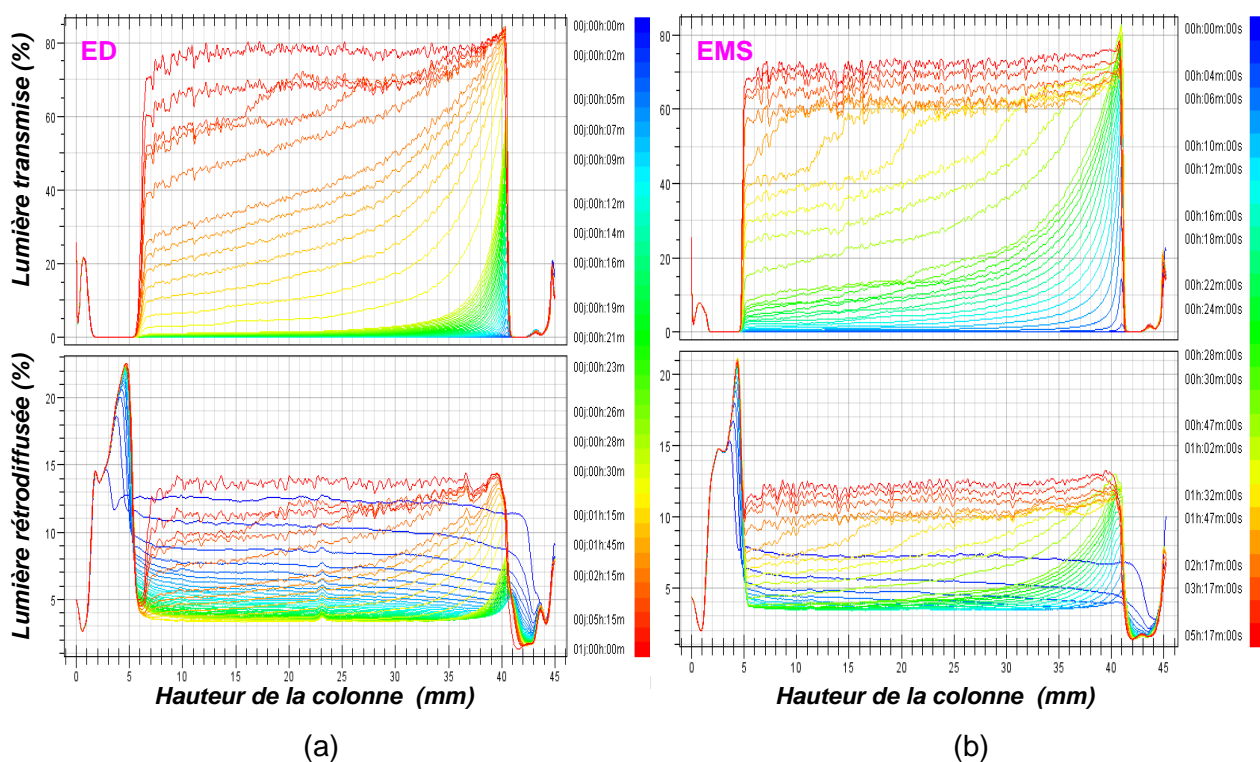


Figure 5-27 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts de la Mer plage dans l'eau de mer synthétique (EMS) (a) et dans l'eau déminéralisée (ED) (b) ($\Phi_V = 2,5\%$).

L'observation des cinétiques de clarification et de formation du dépôt, représentées sur la Figure 5-28, indiquent des différences de comportement à la sédimentation. En effet, un décalage sur le début de clarification du surnageant peut être constaté, pour les deux sédiments étudiés (bassin et mer plage). Un délai de 2 minutes, durant lequel le surnageant ne transmet pas de lumière ($T \sim 0$ %) avait précédemment été mis en évidence (section III. 1), pour tous les sédiments dans l'EMS à une fraction volumique de 2,5 % v/v. Ce délai de 2 minutes constaté dans l'EMS, est allongé dans l'ED, comme on peut le voir sur la Figure 5-28a, pour les sédiments du bassin et de la mer plage, il est respectivement de 4 minutes et 10 minutes. Cette différence est beaucoup plus marquée pour le sédiment de la mer plage, le délai est 5 fois supérieur dans l'ED que dans l'EMS et de 2 fois plus pour le sédiment du bassin. Cela signifie que dans l'ED, la clarification du surnageant se fait moins rapidement que dans l'EMS, au début du processus de resédimentation. Cette différence de délai de transmission peut être due au fait que la double couche ionique à la surface des particules, s'expand dans de l'ED ce qui a pour conséquence de provoquer la dispersion des particules et une diminution de la vitesse de sédimentation. Cette dispersion de particule est aussi synonyme de présence de particules plus fines dans le surnageant lorsque la force ionique diminue.

Une différence entre les cinétiques de formation du dépôt dans l'ED et dans l'EMS peut être observée sur la Figure 5-28b. Cependant, cette différence est négligeable en prenant en compte l'erreur représentative. La structure du dépôt semble ne pas être affectée par le changement de la force ionique.

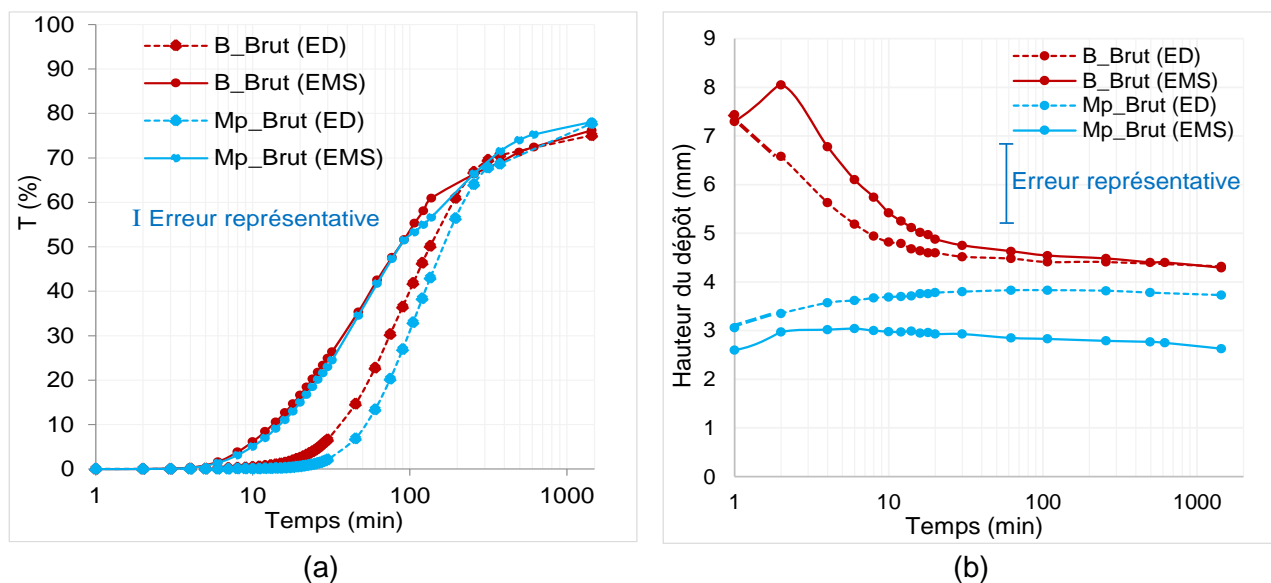


Figure 5-28 : Les courbes de cinétique de clarification du surnageant (a) et de formation de dépôt (b) des sédiments bruts du bassin (B) et de la mer plage (Mp) dans l'eau déminéralisé (ED) et l'eau de mer synthétique (EMS).

III. 3. Impact de la fraction volumique

La fraction volumique est l'un des paramètres pouvant influencer le comportement à la sédimentation, notamment la vitesse de sédimentation comme cela est exprimée dans l'Equation 5-1. Ainsi, pour étudier son influence, deux concentrations de sédiment remis en suspension caractéristiques des deux principaux types de dragage ont été prises en compte dans la littérature [109] :

- La concentration à 100 g/L représente la quantité de sédiments remis en suspension dans des conditions de dragage hydraulique ;
- La concentration à 250 g/L, correspond à la quantité de sédiments remis en suspension dans des conditions de dragage mécanique.

Pour évaluer, dans le cadre de cette thèse, l'impact de la fraction volumique sur le comportement à la resédimentation, l'étude a été effectuée à une concentration comparable à celle du dragage hydraulique, soit 68 g/L correspondant à une fraction volumique de 2,5 % v/v (qui est celle qui a été utilisée jusqu'à présent). La concentration représentant le dragage mécanique a quant à elle été fixée à 250 g/L ($\Phi_v = 8,5$ % v/v). Pour calculer les fractions volumiques à partir des concentrations de sédiment en suspension (concentration massique), l'Equation 5-2 a été utilisée.

L'expérience de remise en suspension a été réalisée avec les sédiments bruts et les fractions fines (<40 µm) du bassin et de la mer plage.

$$\Phi_v = \frac{C}{d} \times 100 \quad \text{Equation 5-2}$$

Avec :

Φ_v : fraction volumique (%)

C : concentration massique de sédiments en suspension (g/cm³)

d : densité des sédiments en suspension (g/cm³)

Les Figure 5-29 et Figure 5-30 présentent les profils de transmission et rétrodiffusion respectivement du sédiment brut et de la fraction fine du bassin, obtenue à 2,5 % et 8,5 % v/v.

Pour le sédiment brut, à 2,5 % v/v (Figure 5-29a), la resédimentation se fait par clarification, il n'y a pas de front de sédimentation net observé, tandis qu'à 8,5 % v/v (Figure 5-29b), en plus de la clarification du surnageant, un front net apparaît (sédimentation en masse). Le mode de sédimentation en masse semble majoritaire. En augmentant la fraction volumique, la quantité de particules fines augmente, ce qui provoque une augmentation des interactions entre les particules, conduisant ainsi à une sédimentation en masse d'une partie des particules en suspension.

La sédimentation en masse qui survient lors de l'augmentation de la fraction volumique, et donc de particules en suspension, indique qu'il y a interaction entre les particules, ce qui provoque leur sédimentation en masse. Précédemment, section III. 1, les particules fines des fractions fines obtenues après tamisage humide (<40 µm) ont été désignées comme étant celles qui favorisent la sédimentation en masse. Le sédiment brut du bassin contenant des particules fines, l'augmentation de la fraction volumique résulte en l'augmentation de particules fines, d'où l'apparition de la sédimentation en masse. L'expérience avec la fraction fine du bassin confirme cela. Effectivement, comme on peut le voir sur la Figure 5-30, à 2,5 % v/v, la resédimentation se fait par clarification et en masse. A 8,5 % v/v, la sédimentation se fait aussi par une combinaison de clarification et masse, mais avec la sédimentation en masse qui y est plus accentuée. La progression du front net de sédimentation peut être plus clairement observée à 8,5 % v/v qu'à 2,5 % v/v.

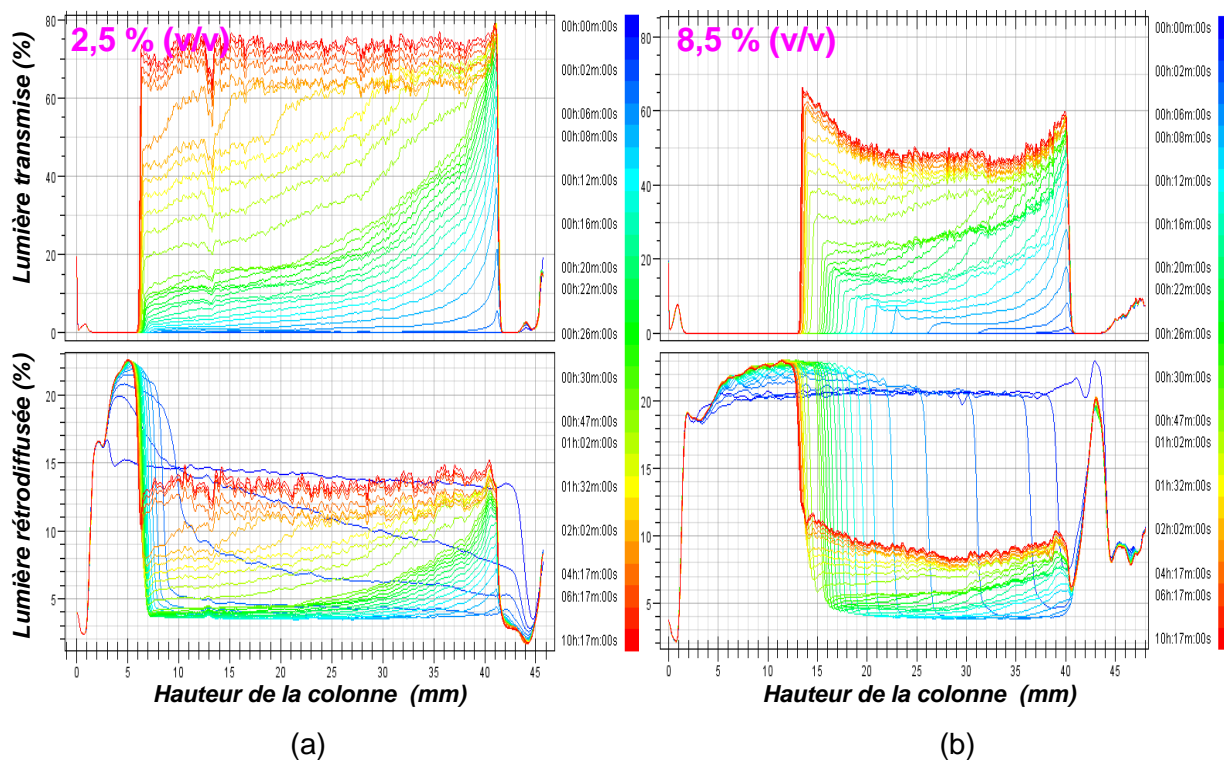


Figure 5-29 : Profils de transmission et de rétrodiffusion des sédiments bruts du bassin (B) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % (a) et 8,5 % v/v de fraction volumique (b).

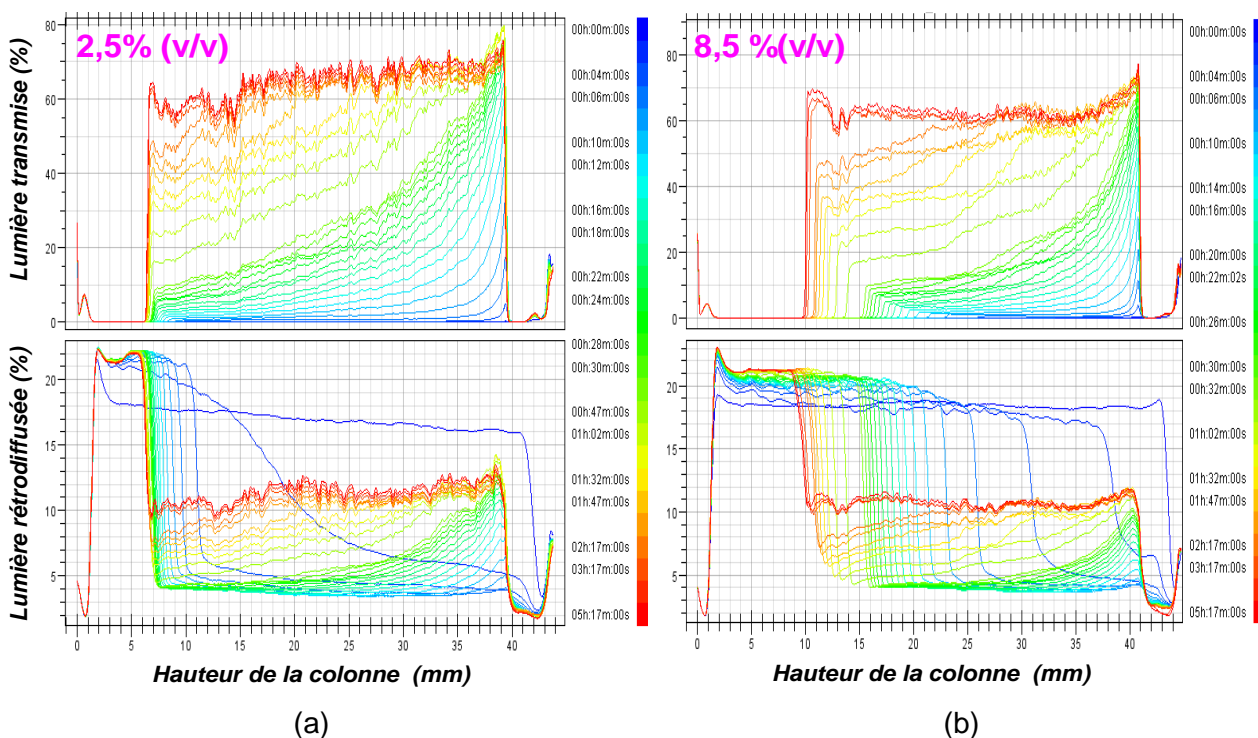


Figure 5-30 : Profils de transmission et de rétrodiffusion de la fraction fine du bassin (B) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % (a) et 8,5 % de fraction volumique (b).

Les cinétiques de clarification et de formation de dépôt du sédiment brut de la fraction fine du bassin, présentées sur la Figure 5-31, complètent les observations précédemment faites sur les profils de transmission et de rétrodiffusion. La cinétique de clarification du surnageant, à 8,5 % v/v, suit les mêmes tendances qu'à 2,5 % v/v ; un délai de deux minutes avant que le surnageant ne commence à transmettre la lumière et une clarification progressive du surnageant jusqu'à atteindre un plateau à environ 60 % de transmission pour la fraction fine et 45 % de transmission pour le sédiment brut au bout de 5 h. Cependant, pour le sédiment brut, le plateau qui semble être atteint à 5 h lors du processus de resédimentation, change entre 10 h et 24 h, la transmission du surnageant passe de 45 % à 60 %. L'intensité de lumière transmise par tous les surnageants est inférieure à celle de l'eau déminéralisée, ce qui signifie que ce soit dans les suspensions à 2,5 % ou à 8,5 % de fraction volumique, il reste des particules en suspension de 5 à 24 h après la remise en suspension. Mais, il reste plus de particules en suspension dans les suspensions plus concentrées ($\Phi_v = 8,5 \text{ \% v/v}$). En effet, ces dernières ont une plus faible transmission finale (60 %) tandis que les suspensions les moins concentrées ($\Phi_v = 2,5 \text{ \% v/v}$) transmettent plus la lumière (65-75 %).

La cinétique de formation du dépôt, illustré Figure 5-31b confirme bien une augmentation de la formation du dépôt. En effet, on passe d'un dépôt de 5 mm formé en 20 minutes pour la suspension à 2,5 % v/v à un dépôt de 12 mm formé en 62 minutes à 8,5 % v/v pour le sédiment brut. Pour la fraction fine, l'écart est encore plus grand ; on passe d'un dépôt de 6 mm en 20 minutes ($\Phi_v = 2,5 \text{ \% v/v}$) à un dépôt de 16 mm en 4 heures.

L'augmentation de la fraction volumique de 2,5 à 8,5 % v/v, pour les sédiments du bassin, induit un changement du mode de sédimentation, avec l'apparition du mode de sédimentation en masse en plus de la sédimentation par clarification pour le sédiment brut tandis que pour la fraction fine, la sédimentation en masse déjà présente à 2,5 % v/v est plutôt accentuée en passant à 8,5 % v/v.

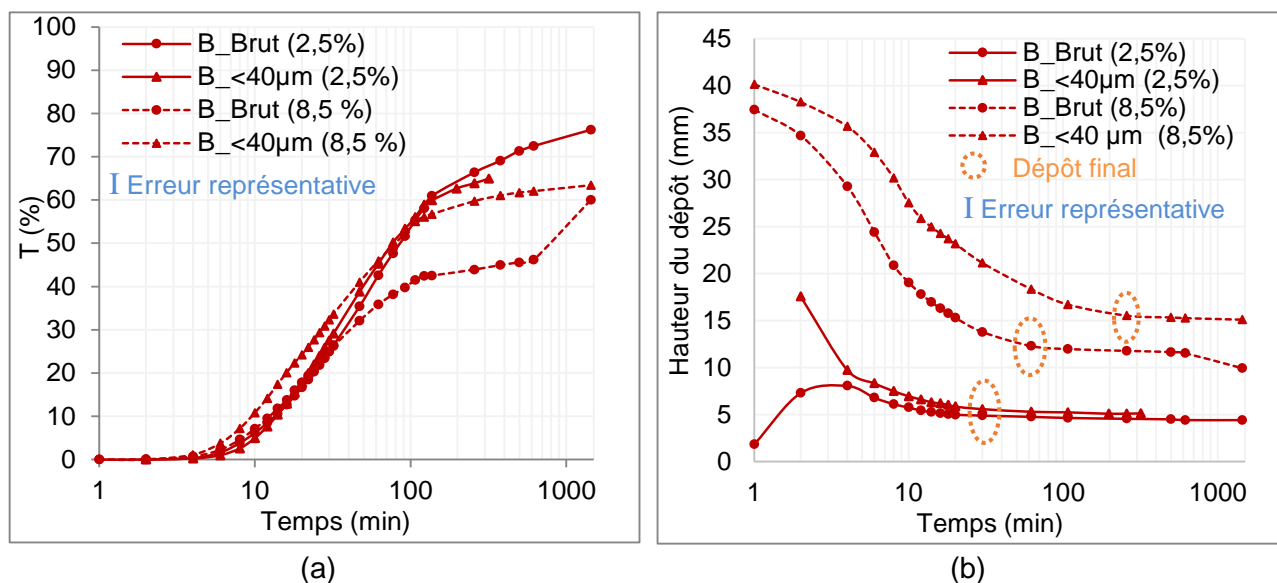


Figure 5-31 : Cinétique de clarification (a) et de formation du dépôt (b) du sédiment brut et de la fraction fine du bassin (B) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % de fraction volumique (trait plein) et à 8,5 % de fraction volumique (pointillés).

Pour mieux se rendre compte de l'impact de la présence de particules fines sur le comportement à la resédimentation observé pour le sédiment du bassin brut, le sédiment brut de la mer plage a aussi été analysé. Les deux sédiments ont les mêmes caractéristiques, excepté les paramètres granulaires : le sédiment brut de la mer plage a une granulométrie grossière (16 % de limon et 2 % d'argiles) comparé au sédiment brut du bassin ayant une granulométrie plus fine (56 % de limon et 3 % d'argiles) (voir Figure 5-10). Pour le sédiment brut de la mer plage, à 2,5 % v/v ainsi qu'à 8,5 % v/v, la resédimentation se fait par clarification. Contrairement au sédiment brut du bassin pour lequel l'augmentation de la fraction volumique a induit une sédimentation en masse en plus de la clarification, le sédiment brut du bassin contient plus de particules fines, ce qui favorise la sédimentation en masse comme cela été évoqué précédemment.

La différence de comportement à la sédimentation du sédiment brut du bassin à 8,5 % v/v par rapport au sédiment brut de la mer plage, est aussi mise en évidence par les cinétiques de clarification et de formation de dépôt illustrées sur la Figure 5-33. La clarification du surnageant du bassin ($\Phi_v = 8,5$ % v/v), ne suit pas les mêmes tendances que les autres. La valeur de la transmission du surnageant au bout de 24h est de 60 % (T) pour le sédiment brut du bassin à 8,5 % v/v et de 70, 75 et 80 % (T) respectivement, pour le sédiment brut bassin à 2,5 % v/v, le sédiment brut mer plage à 2,5 % v/v et à 8,5 % v/v. Il en est de même pour la cinétique de formation du dépôt. A fraction volumique égale, les sédiments du bassin forment un plus grand dépôt. Effectivement, à 2,5 % v/v, un dépôt final de 5 mm est formé pour les sédiments du bassin contre un dépôt de 3 mm pour ceux de la mer plage.

A 8,5 % v/v, un dépôt final de 12 mm est formé pour les sédiments du bassin contre un dépôt de 9 mm pour ceux la mer plage.

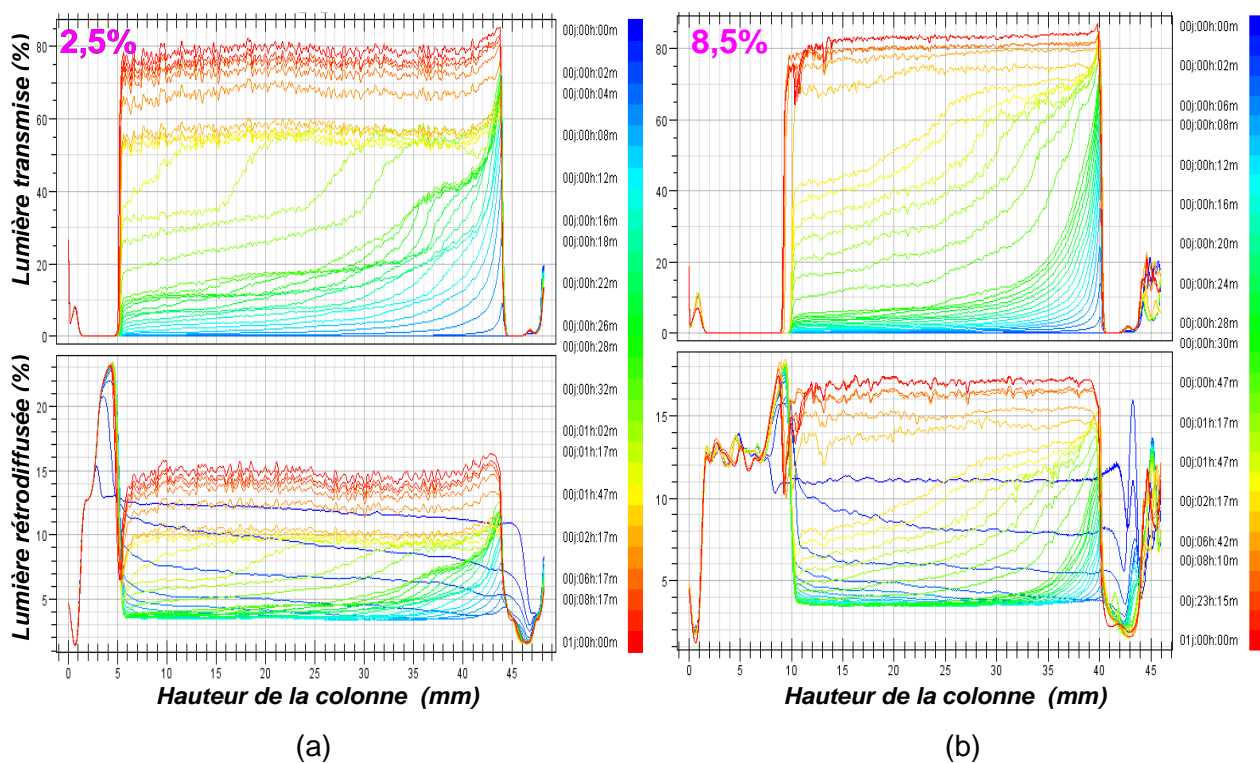


Figure 5-32 : Profils de transmission et de rétrodiffusion du sédiment brut de la mer plage (Mp) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % de fraction volumique (a) et à 8,5 % de fraction volumique (b).

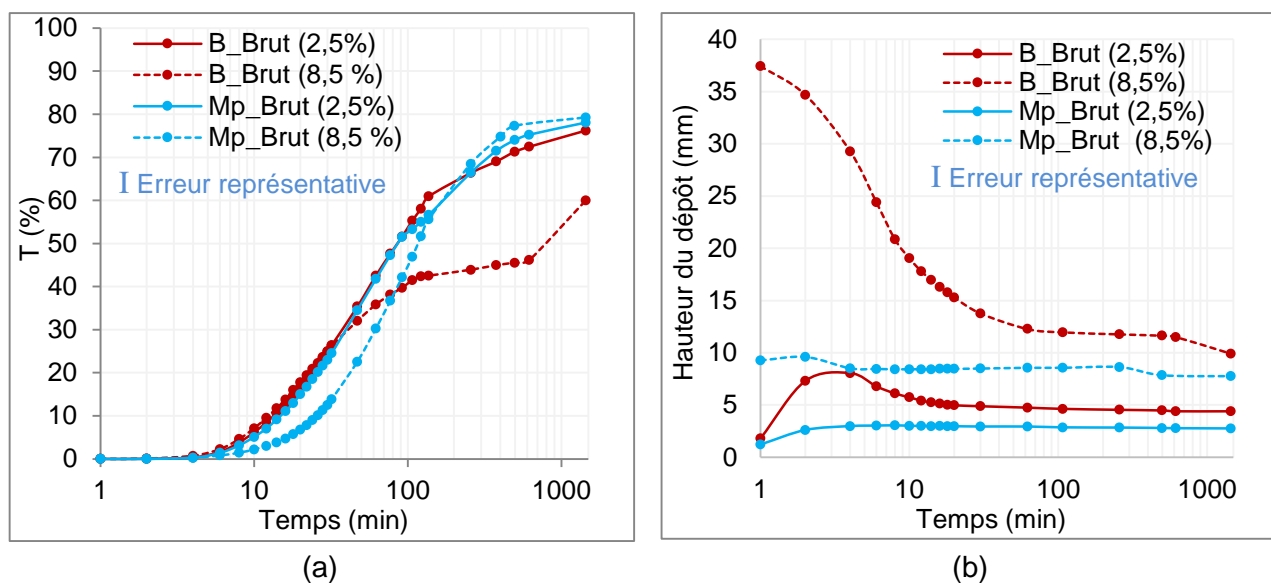


Figure 5-33 : Cinétique de clarification (a) et de formation du dépôt (b) des sédiments bruts du bassin (B) et de la mer plage (Mp) dans l'eau de mer synthétique à 2,5 % (trait plein) et à 8,5 % (pointillés) de fraction volumique.

III. 4. Paramètres influençant la mobilisation des HAP

Dans cette partie, les paramètres précédemment identifiés comme pouvant avoir une influence sur le comportement à la resédimentation des sédiments du Grau du Roi sont discutés.

L'étude de la répartition des HAP dans les sédiments bruts et les différentes fractions granulaires réalisée dans le Chapitre 1 section V est rappelée sur la Figure 5-34. Elle a mis en évidence la présence des HAP à des concentrations modérées (<1000 µg/kg) dans les sédiments bruts ainsi que dans toutes les fractions granulaires.

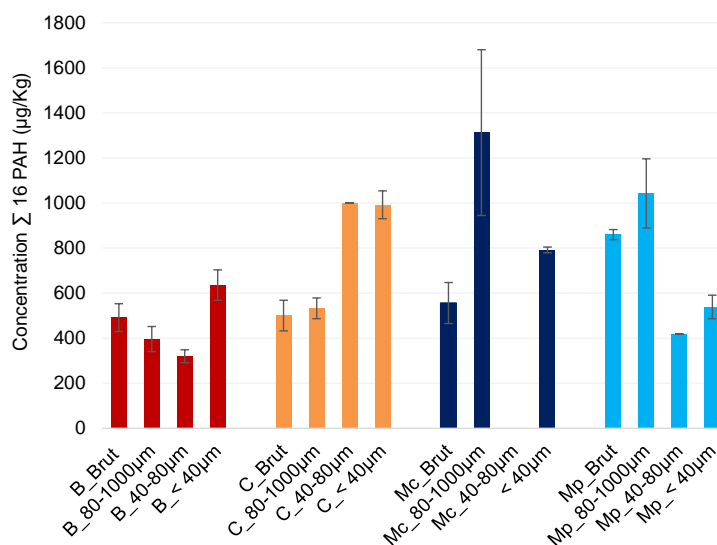


Figure 5-34 : Répartition de la concentration totale en HAP dans sédiments bruts des différentes zones du port étudiés : bassin (B), chenal (C), mer chenal (Mc) et mer plage (Mp).

L'étude du comportement à la resuspension des sédiments du Grau du Roi, qui sont pollués en HAP a montré que quel que soit le mode de sédimentation, les particules fines inférieures à 20 µm restent en suspension dans la colonne d'eau. Cette population granulaire reste dans le surnageant jusqu'à 24 h après la resuspension des sédiments.

Ces particules pourraient être des vecteurs potentiels de pollution. En effet, elles semblent représenter le plus grand risque, car elle constitue la fraction fine (<40 µm) (obtenue après tamisage des sédiments bruts), qui s'est révélée la plus contaminée par les HAP pour les sédiments du bassin et du chenal. Dans le cas d'un événement de remise en suspension, ces particules (<20 µm) peuvent potentiellement mobiliser les HAP. Ces résultats sont en cohérence avec d'autres études dans lesquelles des particules de granulométrie fines, en général, les argiles et limons (<63 µm) sont cités, dans plusieurs études, comme étant celles qui transportent les HAP en cas de remise en suspension [3], [10], [22], [41], [113]. Feng et al [111] ont notamment identifié les particules fines (<25 µm) comme

source de dispersion des HAP dans l'eau. Ces particules fines (<25 µm) constituaient 85 % des sédiments en suspension, et étaient la principale source des HAP dissous (par désorption).

Selon une étude réalisée par Dong et al. [41] au cours d'événements de resuspension de sédiments pollués, les HAP associés à la MO des sédiments en suspension peuvent se désorber entraînés par relargage de la MO à laquelle, ils sont adsorbés. Ces HAP se retrouvent donc dans l'eau associés à la matière organique dissoute (MOD). Ces HAP peuvent ensuite se désorber du MOD et se retrouver à l'état dissout dans la colonne d'eau [41], [116]. Lors d'une expérimentation de remise en suspension de sédiment pollué Guigue et al., [116], ont constaté la désorption d'HAP associés à la MOD dans l'eau au bout d'une heure à des concentrations comprises entre 3,1 et 4,2 ng/L. Suite à une remise en suspension de sédiment pollués, Dong et al, [41] ont relevé des concentration en HAP désorbé (libre ou sorbé à la MOD) dans l'eau de 250 ng/L, 25 ng/L et 2 ng/L respectueusement pour le phénanthrène, le pyrène et le chrysène en 10 heures. Ainsi, dans le cas des sédiments du Grau du Roi, les particules fines (<20 µm) polluées pouvant rester en suspension jusqu'à 5 ou 24 h après la resuspension augmente la probabilité que des HAP soient libérés par désorption dans la colonne d'eau.

La dispersion de particules lorsque la conductivité diminue, signifie qu'en cas de dragage des sédiments du Grau du Roi selon les niveaux de salinité des zones aux alentours du lieu de dragage, il y a un risque de dispersion des particules polluées une fois celles-ci, en suspension. Si au cours de leur resédimentation, des particules passent d'une zone où la salinité est forte à une zone de faible salinité, les particules risquent d'être dispersées et donc de rester plus longtemps en suspension et peut être même être transportées ailleurs.

Pour les sédiments SL, on observe un dépôt final hétérogène qui est constitué de deux couches : une couche du bas contenant les particules grossières qui ont sédimenté en premier et une couche du haut qui est constituée de particules plus fines qui ont sédimenté en dernier. Cette configuration bicouche est assez prononcé pour les sédiments SL1, mais est dans une moindre mesure pour les sédiments SL2 (la couche du haut est très fine). Pour les sédiments LA, on observe qu'une seule couche homogène pour le dépôt. En cas de dragage, des sédiments dans les conditions réelles, la formation d'un dépôt hétérogène dont les couches sont constituées de particules de différentes tailles, résulterait en une modification du lit sédimentaire. Les particules grossières se retrouvent au fond du lit sédimentaire, tandis que les particules fines se retrouvent à la surface du lit. La couche supérieure étant donc composée de particules fines et fluides, elle représente donc un fort potentiel de remise en suspension des sédiments en cas de mouvement d'eau provoqués par les passages de navire, de courant...[22], [134].

IV. Conclusion

La problématique de ces travaux était d'appréhender le comportement à la resédimentation des sédiments et son impact sur la mobilisation potentielle de la pollution organique. La stratégie mise en œuvre pour résoudre cette problématique a reposé sur l'étude de la stabilité physico-chimique des particules dans la colonne de sédimentation et de l'impact de la remise en suspension des particules. L'étude du comportement à la sédimentation, a permis d'identifier deux modes de sédimentation et un réarrangement par compaction pour les sédiments étudiés. En effet, les modes de sédimentation par clarification, de sédimentation en masse ont été observés. La sédimentation en masse, caractérisée par l'entraînement des particules les unes par rapport aux autres (évolution d'un front net de sédimentation), et la sédimentation par clarification caractérisée par une clarification progressive du surnageant. Il faut noter que ces modes de sédimentation peuvent se produire seule ou en simultanée au sein d'une suspension.

L'étude de l'impact de la remise en suspension de sédiments pollués en HAP, a mis en lumière différents comportements à la resédimentation pouvant avoir un impact sur la mobilisation de la pollution. En effet selon la granularité des sédiments, les comportements suivants ont été observés :

- Sédimentation par clarification uniquement conduisant à la formation d'un dépôt multicouche pour les sédiments SL2.
- Sédimentation par clarification suivie conduisant aussi à la formation d'un dépôt multicouche et aussi d'une compaction de ce dépôt pour les sédiments SL1.

La compaction des sédiments SL1, peut être due à la présence de particules fines (<20 μm) en plus grande proportion. Les sédiments SL1 contiennent deux fois plus de particules fines, inférieures à 20 μm (12 %) que les sédiments SL 2 (6 %). De plus une légère différence entre les surfaces spécifiques des deux types de sédiments (3,8 et 4,0 g/m^2 pour les sédiments SL1 contre 2,0 à 3,4 g/m^2 pour les sédiments SL2) peut être observée.

- Sédimentation majoritairement en masse et aussi par clarification dans une moindre mesure pour les sédiments LA, ayant de forte teneur en argiles (9-23 %) et de particules fines de granulométrie inférieure à 20 μm (74 – 93 %) et de grande surface spécifique (10 - 13 g/m^2).

La présence de particules fines (< 20 μm) s'est révélée être un paramètre déterminant dans le comportement à la (re)sédimentation. En effet, dans cette étude, ces particules ont été identifiées comme étant celle qui favorise la sédimentation en masse, lorsqu'elles sont présentées en grande concentration. Ce sont aussi ces dernières qui peuvent rester en suspension, jusqu'à 24 h, augmentant ainsi le risque de désorption des HAP dans la colonne d'eau. La présence de ces

particules dans la colonne d'eau pour de longue période augmente aussi le risque pour que ces dernières soient transportées vers d'autres zones en cas de courant.

En résumé, les paramètres susceptibles d'être à l'origine de la mobilisation des HAP dans le cadre de notre étude sont :

- Les paramètres granulaires (taille et surface spécifique), ils influencent les modes de sédimentation. Notamment, les particules fines ($< 20 \mu\text{m}$) qui ont été identifiées comme favorisant la sédimentation en masse. Ces mêmes particules sont responsables de la formation d'un dépôt hétérogène constitué d'une couche supérieure fluide ;
- La teneur en MO : l'augmentation de la teneur en MO favorise les interactions entre les particules de sédiments et ainsi les phénomènes d'agglomération ;
- La force ionique : sa diminution favorise la dispersion des particules de sédiment, engendrant une diminution de la vitesse de sédimentation.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a porté sur le développement de méthodes permettant d'identifier et suivre les paramètres influençant la mobilisation de la pollution organique, plus spécifiquement les HAP en cas de remise en suspension de sédiment.

L'étude bibliographique révèle que la mobilité des HAP dépend de différentes interactions au sein du système eau/HAP/sédiment limitant la disponibilité des HAP aussi bien dans le milieu aqueux que dans les sédiments. De nombreuses études décrivent la complexité des sédiments marins de par leur diversité granulaire (sables, limons, argiles) et leur composition hétérogène (phase minérale, phase organique et phase liquide). Les études sur la partition des HAP dans le milieu marin, révèlent la présence des HAP dans la colonne d'eau (en très faible quantité), dans la phase minérale, la phase organique et liquide du sédiment. Une prépondérance des HAP à être adsorbés par la phase organique des sédiments est soulignée. Les groupements hydrophobes (cycles aromatiques) de la matière organique étant à l'origine de la forte affinité entre la MO et les HAP, qui sont aussi hydrophobes. Les HAP peuvent aussi dans une moindre mesure, être adsorbés par les phases minérales, selon la nature des phases minérales, leur surface spécifique ainsi que les paramètres environnementaux (pH, température, force ionique). La remise en suspension des sédiments par des opérations perturbant le milieu tel que le dragage, provoque la mobilisation des HAP par les mécanismes d'adsorption/désorption des HAP, d'agglomération/dispersion des particules polluées ainsi que de leur comportement à la sédimentation/resédimentation. Ces mécanismes sont régis non seulement par les propriétés intrinsèques des HAP (solubilité, masse molaire) et des sédiments (composition, granulométrie), mais aussi, des conditions environnementales (pH, température, force ionique...). Ainsi, au travers de ces différents mécanismes, lors d'une remise en suspension de sédiments contaminés, la mobilisation des HAP se réalise par : le transfert des HAP se trouvant dans l'eau interstitielle vers la colonne d'eau, la désorption des HAP associés aux sédiments, la dispersion des particules de sédiments contaminés vers d'autres zones.

De manière générale, dans la littérature, les différentes études traitent les mécanismes d'adsorption/désorption, agglomération/dispersion et (re)sédimentation régissant la mobilisation des HAP de façon indépendante les uns des autres. Cependant, dans les conditions réelles de dragage, ces processus ont lieu simultanément. La démarche expérimentale développée a donc été d'étudier les paramètres influençant les interactions sédiments/HAP à l'échelle moléculaire, les phénomènes d'agglomération/dispersion à l'échelle particulaire (échelle micro- mésoscopique) et le comportement à la (re)sédimentation à l'échelle macroscopique.

Le premier chapitre expérimental, porte sur la caractérisation granulaire et la connaissance de la composition chimique du sédiment marin. Ces deux aspects sont indispensables à l'évaluation des modifications s'opérant sur la matrice sédimentaire dans des conditions de dragage et de l'impact sur le milieu environnant. La caractérisation de la matrice sédimentaire a permis de mettre en évidence la diversité granulaire des sédiments et la spécificité des zones de prélèvement. On distingue, les sédiments provenant des zones de la mer côté chenal (Mc) et de la mer côté plage (Mp), majoritairement sableux (83 et 83 %) présentant une faible surface spécifique (2,2 et 2,3 m²/g) et les sédiments du port proprement dit, chenal (C) et bassin (B), avec plus de limon (27 et 56 %) et ayant aussi une plus grande surface spécifique (3,8 et 4,0 m²/g).

Le fractionnement des sédiments bruts a permis d'obtenir des fractions ayant une granulométrie différente de celle des sédiments bruts, surtout pour les fractions fines (<40 µm). En effet, elles se distinguent par leur forte teneur en argiles (11 à 22 %) et des valeurs de surfaces spécifiques BET élevées (10,0 et 12,6 m²/g). Cependant, le fractionnement n'est pas parfait, car les fractions grossières et intermédiaires, contiennent également des particules fines (< 40 µm). Bien que la nature des phases minérales soit la même (quartz, calcite, muscovite, albite, chlinoclore) pour tous les sédiments bruts et leurs fractions granulaires, un changement de la composition en fonction de la granulométrie est remarqué. Les sédiments bruts contiennent plus de quartz (30 - 46 %) que de calcite (23 - 24 %), contrairement aux fractions fines qui contiennent plus de calcite (25 - 29 %) que de quartz (18 - 21 %). Les teneurs en MO dans les sédiments bruts varient très peu (1,7 et 2,1 %) et sont proches de la moyenne des sédiments marins français (2,6 %). La teneur en MO des fractions granulaires est comprise entre 1,8 et 3,9 % et augmente avec la diminution de la taille des particules, mettant en évidence le lien entre la teneur en MO et la granulométrie des sédiments. Les substances humiques, la cellulose, les protéines ainsi que les lipides ont été identifiés comme constituant la MO des sédiments du Grau du Roi. Des profils de décomposition de la MO similaires ont été obtenus pour les différents sédiments bruts et leurs fractions granulaires, indiquant une même structure chimique de la MO.

L'étude de la contamination en HAP des sédiments du port du Grau du Roi a révélé une contamination plutôt modérée (496 et 860 µg/kg), voir même faible comparée aux autres sédiments marins méditerranéens. La répartition des HAP dans les différentes fractions suit deux tendances différentes selon les sédiments considérés :

- d'une part les sédiments du bassin et du chenal, pour lesquels, la concentration en HAP augmente avec la diminution de la taille des particules et avec l'augmentation de la teneur en MO. Ces tendances sont en accord avec la littérature.
- d'autre part les sédiments de la mer chenal et mer plage, pour lesquels, la concentration en HAP augmente avec l'augmentation de la taille des particules. Pour ces sédiments les corrélations COT/HAP et surface spécifique/HAP sont significatives, mais négatives pour la mer plage tandis que les corrélations ne sont pas significatives pour les sédiments de la mer chenal. Ces corrélations ne sont pas celles que l'on retrouve généralement dans la littérature. Cependant, quelques études ont démontré que pour de faibles quantités de matière organique, il peut ne pas y avoir de corrélation entre la quantité en HAP, le teneur en MO, car les HAP peuvent être adsorbés sur la phase minérale.

Dans le second chapitre expérimental, afin de mieux comprendre les tendances observées dans le chapitre précédent, l'adsorption, l'un des mécanismes régissant les interactions du système sédiment/eau/HAP, a été étudié. L'étude effectuée dans des conditions contrôlées (pH, force ionique) et avec des matériaux modèles (phase minérale, phase organique et phase liquide modèle) démontre l'influence de la force ionique, la nature chimique de la phase minérale et de la phase organique l'adsorption.

Dans un premier temps, l'étude de la cinétique d'adsorption de l'AH sur la calcite et le quartz montre que l'augmentation de la force ionique favorise la sorption de l'AH. Dans l'EMS ($\sigma=47$ mS/cm), l'équilibre d'adsorption a été atteint en 9,2 jours pour 64 % d'AH adsorbé, alors que dans l'EMQ ($\sigma=2$ mS/cm), il a été atteint en 6 jours pour 55 % d'AH adsorbé. L'étude de l'adsorption de l'AH sur la calcite et le quartz dans l'EMS, révèle l'influence de la nature du minéral. Effectivement, à l'équilibre de sorption, la calcite a adsorbé plus d'AH que le quartz avec 77 % d'AH adsorbé contre 64 %. La surface chargée de la calcite joue un rôle dans l'adsorption de l'AH car, l'adsorption peut se faire entre la calcite et les groupements fonctionnels de l'AH (carboxyliques et phénoliques) et aussi par interactions hydrogène entre les ions carbonates et l'AH. Pour le quartz, l'adsorption d'AH ne se fait que par des interactions hydrogène.

L'étude de l'adsorption du pyrène par des matériaux modèles reflétant la composition des sédiments marins, a montré une adsorption du pyrène par les minéraux. L'influence de la nature chimique de la phase minérale, notamment sa charge de surface sur cette adsorption a été révélée. La calcite seule ayant une plus grande surface spécifique (3,1 m²/g) et chargée positivement, a adsorbé 13 % de pyrène. Contrairement à la calcite, le quartz ayant une surface spécifique de 2,0 m²/g et négative, n'en a pas adsorbé. L'influence de la présence de la matière organique (AH) et des interactions entre phases minérale et organique sur l'adsorption du pyrène, ont aussi été mises en évidence. Le quartz

seul n'a pas adsorbé le pyrène tandis que pour le quartz avec 10 % d'acide humique, 28 % du pyrène ont été adsorbés. La calcite seule a adsorbé 13 % du pyrène, et en ajoutant 10 % d'acide humique, la quantité adsorbée est doublée (35 %). L'augmentation de la quantité de pyrène adsorbé en présence d'AH, est en cohérence avec les observations faites pour les sédiments réels (chapitre 3). En comparant les fractions entre elles, la concentration en HAP augmente avec l'augmentation de la teneur en COT et la diminution de la taille des particules, pour les sédiments de la zone du bassin et du chenal. Pour les sédiments des zones de la mer chenal et mer plage dont la concentration en HAP diminue avec l'augmentation de teneur en COT et la diminution de la taille granulométrique, il est possible que les HAP soient adsorbés non seulement par la MO, mais aussi pas les minéraux.

Le dernier chapitre, a porté sur l'étude du comportement à la resédimentation des sédiments et son impact sur la potentielle mobilisation de la pollution organique. Pour ce faire, l'étude de la stabilité physico-chimique des sédiments réels dans la colonne de sédimentation et de l'impact de la remise en suspension des particules a été effectuée. Dans un premier temps, les modes de sédimentation des sédiments réels ont été identifiés. Parmi les quatre sédiments étudiés et leurs fractions granulaires, deux modes de sédimentation et un réarrangement par compaction ont été observés (seuls ou simultanément) :

- la sédimentation par clarification, caractérisée par une clarification progressive du surnageant. Le tri granulaire, se produisant lors de la clarification, induit la formation d'une couche supérieure de sédiments fins qui se déposent en dernier. Du fait de la fluidité de cette couche dite de « boue fluide », elle présente un fort risque de remobilisation en cas de perturbation (courant, dragage...);
- la sédimentation en masse, caractérisée par l'entraînement de l'ensemble des particules, les unes par rapport aux autres. Les particules fines étant alors entraînées vers le fond, ce mode de sédimentation, permet de réduire leur présence dans le surnageant et donc de réduire la mobilisation des HAP ;
- le réarrangement du dépôt par compaction.

Nous avons constaté que le mode de sédimentation est influencé par la quantité de sédiments fins (argiles et limons) : plus ces derniers sont présents (faible distribution granulométrique et grande surface spécifique) plus la sédimentation en masse devient prépondérante. Nous avons également vu, dans un deuxième temps, que la fraction volumique en solide pouvait avoir un impact sur le mode de sédimentation, en présence de sédiment fin (<20 µm). En effet, pour les sédiments majoritairement sableux comme le sédiment brut de la mer plage, à 2,5 % ou 8,5 % de fraction volumique, la sédimentation se fait par clarification. Alors que pour les sédiments majoritairement limoneux tels que

ceux du bassin à 2,5 % de fraction volumique, la sédimentation se fait par clarification, mais à 8,5 % de fraction volumique, la sédimentation se fait par un mode de sédimentation en masse.

L'étude de l'influence de la force ionique sur le comportement à la resédimentation des sédiments a révélé une dispersion des particules en suspension avec la diminution de force ionique. Ainsi, en cas de dragage dans une zone où la salinité n'est pas homogène, il y a donc un risque de dispersion de particules en passant d'une zone de forte salinité à une zone peu saline.

Enfin, le suivi de la granulométrie durant les 20 premières minutes du processus de resédimentation, a montré que les particules dont le mode est de 5-6 μm et d'un diamètre maximum entre 15-20 μm , sont celles qui restent en suspension dans le surnageant le plus longtemps (jusqu'à 20 minutes). Au bout de 6 minutes de resédimentation, il ne reste déjà plus que des particules $< 20 \mu\text{m}$ dans le surnageant, les particules $> 20 \mu\text{m}$ se retrouvant très rapidement dans le fond du tube. Les particules fines ($< 20 \mu\text{m}$) ont été identifiées comme étant celles qui représentent la plus forte probabilité de disperser les HAP dans l'eau une fois dans la colonne d'eau. Elles restent dans le surnageant jusqu'à 24 h après la resuspension des sédiments. Or des études sur la remise en suspension de sédiments pollués ont relevé des concentrations de HAP dissouts de 3,1 et 4,2 ng/L au bout de 1 heure [116] et de 2 à 250 ng/L sur une période de 10 h [41]. Ainsi, pour les sédiments étudiés, la présence de ces particules fines polluées dans la colonne d'eau sur une période de 24 h augmente la probabilité en cas de dragage, que des HAP soient libérés par désorption dans la colonne d'eau.

Pour conclure, la démarche expérimentale mise en place s'est révélée tout à fait pertinente pour l'identification et la compréhension des mécanismes régissant la mobilisation de la pollution organique, notamment des HAP. En effet, les particules pouvant être vecteur de la pollution en cas de remise en suspension ont été identifiées et leur niveau de pollution a été déterminée. Les temps de résidence des particules restant en suspension ont aussi pu être déterminés. Nous avons aussi pu mettre en évidence différentes structures des dépôts formés suite à la remise en suspension : dépôt multicouche et dépôt hétérogène.

Différentes perspectives peuvent être proposées pour compléter ces travaux de thèse. La démarche expérimentale développée dans ces travaux peut être transposée à toute autre étude sur les sédiments marins. La démarche pourrait notamment être appliquée à des sédiments avec des plus hauts niveaux de pollution et contenant plus de matière organique, afin d'encore mieux observer la répartition de polluants organiques. Elle pourrait aussi être appliquée à des sédiments avec différents taux de particules fines ayant un mode à 5-6 μm et un diamètre maximum de 20 μm . Il serait particulièrement intéressant, d'approfondir l'étude des mécanismes d'adsorption/désorption, de la matière organique et des HAP avec d'autres types de phases minérales comme les argiles et

d'autres types de matière organiques (MO aquatique ou MO terrestre par exemple). Par ailleurs, concernant l'étude du comportement à la sédimentation, il pourrait être envisagé de faire le lien entre ces travaux de thèse, menés sur des prises d'essai relativement petite et en laboratoire, et ce qu'il se passe à une échelle intermédiaire entre celle du laboratoire et le dragage, ou encore à l'échelle du port, au cours d'un dragage.

Références bibliographiques

- [1] Cerema, “Enquête nationale sur le dragage des ports maritimes,” 2017.
- [2] E. J. Huntingford and A. Turner, “Trace metals in harbour and slipway sediments from the island of Malta, central Mediterranean,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 7, pp. 1557–1561, Jul. 2011.
- [3] J. S. Latimer, W. R. Davis, and D. J. Keith, “Mobilization of PAHs and PCBs from in-place contaminated marine sediments during simulated resuspension events,” *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 577–595, 1999.
- [4] D. A. Roberts, “Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments,” *Environ. Int.*, vol. 40, pp. 230–243, Apr. 2012.
- [5] T. S. Bridges *et al.*, “The Four Rs of Environmental Dredging: Resuspension, Release, Residual, and Risk,” 2008.
- [6] F. Coulon, “Contribution à l’étude des sédiments marins lors d’opérations de dragage portuaire : re-sédimentation et mobilisation de la pollution organique,” Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc & IMT - Mines Alès, 2014.
- [7] H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Piérard, and P. Garrigues, “Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary,” *Mar. Chem.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 85–97, Oct. 1997.
- [8] O. Gustafsson, N. Nilsson, and T. D. Bucheli, “Dynamic colloid-water partitioning of pyrene through a coastal baltic spring bloom,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 20, pp. 4001–4006, Oct. 2001.
- [9] H. Goossens and J. J. Zwolsman, “An Evaluation of the Behaviour of Pollutants During Dredging Activities,” *Terra Aqua*, vol. 62, pp. 7–20, 1996.
- [10] M. G. Cantwell and R. M. Burgess, “Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator,” *Chemosphere*, vol. 56, no. 1, pp. 51–58, Jul. 2004.
- [11] C. Guigue, M. Tedetti, D. H. Dang, J.-U. Mullot, C. Garnier, and M. Goutx, “Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: Insights from Toulon Bay (France),” *Environ. Pollut.*, vol. 229, pp. 627–638, Oct. 2017.

- [12] B. Fanget, O. Devos, and E. Naffrechoux, "Rôle des acides humiques dans le transfert du pyrène entre les minéraux argileux et l'eau," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 15, p. 95, 2002.
- [13] U. Ghosh, J. R. Zimmerman, and R. G. Luthy, "PCB and PAH Speciation among Particle Types in Contaminated Harbor Sediments and Effects on PAH Bioavailability," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 10, pp. 2209–2217, 2003.
- [14] C. De Perre, "Etude des interactions matière organique dissoute - Contaminants organiques dans l'environnement aquatique.," Université Bordeaux 1, 2009.
- [15] A. Belles, Y. Mamindy-Pajany, and C. Alary, "Simulation of aromatic polycyclic hydrocarbons remobilization from a river sediment using laboratory experiments supported by passive sampling techniques," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 3, pp. 2426–2436, Feb. 2016.
- [16] A. D. Syakti, B. Oursel, C. Garnier, and P. Doumenq, "Characterisation of the dynamics of organic contaminants (n -alkanes, PAHs and PCBs) in a coastal area," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 184–196, Apr. 2017.
- [17] A. Belles, C. Alary, Y. Mamindy-Pajany, and N. E. Abriak, "Relationship between the water-exchangeable fraction of PAH and the organic matter composition of sediments," *Environ. Pollut.*, vol. 219, pp. 512–518, 2016.
- [18] F. Mietta, "Evolution of the floc size distribution of cohesive sediments Ontwikkeling van de vloggrootteverdeling van cohesief sediment," F. Mietta, 2010.
- [19] GEODE, "Guide pour la rédaction des études d'impact d'opérations de dragage et d'immersion en milieu estuarien et marin - Annexe technique « Effets et impacts », 2014.
- [20] D. R. Hitchcock and B. R. Drucker, "Investigation of benthic and surface plumes associated with marine aggregate mining in the United Kingdom," in *Towards Operational ..Proceedings of the Oceanology International 1996 Conference*, 1996, pp. 221–234.
- [21] C. hwan Je, D. F. Hayes, and K. sub Kim, "Simulation of resuspended sediments resulting from dredging operations by a numerical flocculent transport model," *Chemosphere*, vol. 70, no. 2, pp. 187–195, Dec. 2007.
- [22] M. Di Risio, D. Pasquali, I. Lisi, A. Romano, M. Gabellini, and P. De Girolamo, "An analytical model for preliminary assessment of dredging-induced sediment plume of far-field evolution for spatial non homogeneous and time varying resuspension sources," *Coast. Eng.*, vol. 127, pp. 106–118, Sep. 2017.
- [23] C. Alzieu, "Dragage en estuaire et milieu marin," *La Houille Blanche*, no. 8, pp. 68–71, Dec. 2001.

- [24] RECORD, "Impacts écologiques de sédiments pollués extraits et déposés en milieux terrestres. Etat des connaissances et évaluation des risques pour les écosystèmes," 2017.
- [25] B. Charrasse, "Comportement à long terme, caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage," Université d'Aix-Marseille, 2014.
- [26] Cerema, "Opérations de dragages maritimes et modalités de gestion de leurs matériaux - Note technique ," 2021.
- [27] Y. Mamindy-Pajany, "Contribution à la gestion environnementale des sédiments marins non-immmergeables provenant de sites portuaires : Approche couplée (Géo)-chimie-Ecotoxicologie-Génie civil," Université de Lille, 2018.
- [28] J.-F. Alain and F. Raoult, *Dictionnaire de géologie*, Masson. Paris, 1980.
- [29] S. Vessigaud, "Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le 'vieillissement' du fluoranthène," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [30] D. E. González-Santamaría, E. López, A. Ruiz, R. Fernández, A. Ortega, and J. Cuevas, "Adsorption of phenanthrene by stevensite and sepiolite," *Clay Miner.*, vol. 52, no. 3, pp. 341–350, Sep. 2017.
- [31] F. J. Stevenson, *Humus chemistry : genesis, composition, reactions*. New York: Wiley, 1994.
- [32] S. Arndt, B. B. Jørgensen, D. E. LaRowe, J. J. Middelburg, R. D. Pancost, and P. Regnier, "Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis," *Earth-Science Reviews*, vol. 123. Elsevier, pp. 53–86, 01-Aug-2013.
- [33] Andromede Oceanologie, "Projet Marin Sète- Qualité du sédiment dans le Port de Commerce de Sète," 2015.
- [34] S. Gaffney Jeffrey, A. Marley Nancy, and B. Clark Sue, "Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment," *Humic and Fulvic Acids*, vol. 651, no. 651, pp. 2–16, Nov. 1996.
- [35] V. Artifon, E. Zanardi-Lamardo, and G. Fillmann, "Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants," *Sci. Total Environ.*, vol. 649, pp. 1620–1635, Feb. 2019.
- [36] S. Kribi, "Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage Introduction générale," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), 2005.

- [37] G. Cornelissen, Ö. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans, and P. C. M. Van Noort, "Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation," *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 18. American Chemical Society, pp. 6881–6895, 15-Sep-2005.
- [38] B. Xing, "Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids," *Environ. Pollut.*, vol. 111, no. 2, pp. 303–309, Feb. 2001.
- [39] J. J. Pignatello, "Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 445–467, Jul. 1998.
- [40] R. Boutin, *Dragage et rejets en mer. Les produits de type vase*. 2000.
- [41] J. Dong, X. Xia, M. Wang, H. Xie, J. Wen, and Y. Bao, "Effect of recurrent sediment resuspension-deposition events on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments," *J. Hydrol.*, vol. 540, pp. 934–946, Sep. 2016.
- [42] A. M. Brzozowska, M. H. G. Duits, and F. Mugele, "Stability of stearic acid monolayers on Artificial Sea Water," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 407, pp. 38–48, 2012.
- [43] G. Copin-Montégut, "Propriétés physiques de l'eau de mer," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, pp. 1035–1077, 2002.
- [44] GTR, "Guide technique pour la réalisation des remblais et des couches de forme, fascicule I, principes généraux," 1992.
- [45] J. Couvidat, "Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé: caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale," INSA Lyon, 2015.
- [46] J. A. Udden, "Mechanical composition of clastic sediments," *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1914.
- [47] C. K. Wentworth, "A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments," *J. Geol.*, 1922.
- [48] The U.S. Department of Agriculture (USDA), "Soil Survey Manual Soil Science Division Staff Agriculture Handbook No. 18," 2017.
- [49] P.-Y. Scordia, "Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers," L'école centrale de Lille, 2008.
- [50] M. A. A. Amar, "Traitement des sédiments de dragage pour une valorisation dans les matrices cimentaires," Institut Mines-Télécom Lille Douai, 2017.

- [51] J. Eggleton and K. V. Thomas, "A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events," *Environment International*, vol. 30, no. 7. Elsevier Ltd, pp. 973–980, 01-Sep-2004.
- [52] J. M. De la Rosa, M. Santos, and M. F. Araújo, "Metal binding by humic acids in recent sediments from the SW Iberian coastal area," *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 93, no. 4, pp. 478–485, Jul. 2011.
- [53] M. Saeedi, L. Y. Li, and J. R. Grace, "Desorption and mobility mechanisms of co-existing polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in clays and clay minerals," *J. Environ. Manage.*, vol. 214, pp. 204–214, May 2018.
- [54] L. H. Kalnejais, W. R. Martin, R. P. Signell, and M. H. Bother, "Role of Sediment Resuspension in the Remobilization of Particulate-Phase Metals from Coastal Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 2282–2288, 2007.
- [55] IARC, "Polynuclear aromatic compounds, part 1, chemical, environmental, and experimental data.," 1983.
- [56] G. Cornelissen, G. Okkenhaug, G. D. Breedveld, and J.-E. Sørliie, "Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a landfill: A novel equilibrium passive sampler to determine free and total dissolved concentrations in leachate water," *J. Hydrol.*, vol. 369, no. 3–4, pp. 253–259, May 2009.
- [57] S. Net-David, "Contaminants organiques en milieux aquatiques : développements analytiques, techniques et application," Université de Lille 1, 2016.
- [58] A. Garnier, "Développement d'un échantillonneur passif pour un diagnostic de la contamination des zones portuaires par des organoétains.," IMT Mines Alès, 2020.
- [59] F. Wang *et al.*, "Sorption Behavior and Mechanisms of Organic Contaminants to Nano and Microplastics," *Molecules*, vol. 25, no. 8, p. 1827, Apr. 2020.
- [60] S. L. Wright and F. J. Kelly, "Plastic and Human Health: A Micro Issue?," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 12, pp. 6634–6647, Jun. 2017.
- [61] R. C. Thompson, "Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions," in *Marine Anthropogenic Litter*, Springer International Publishing, 2015, pp. 185–200.
- [62] GEODE, "Bonnes pratiques pour la caractérisation des matériaux en vue d'une opération de dragage et d'immersion en milieu marin et estuarien," 2016.

- [63] GEODE, “Bonnes pratiques pour la caractérisation des matériaux en vue d ’ une opération de dragage et d ’ immersion en milieu marin et estuarien,” 2016.
- [64] Union Européenne (UE), “Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l’eau,” *J. Off. des Communautés Eur.*, pp. 1–73, 2000.
- [65] Union Européenne (UE), “Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 Août 2013 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l’eau, modifiant abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifia,” *J. Off. l’Union Eur.*, pp. 1–14, 2013.
- [66] D. H. Phillips and P. L. Grover, “Polycyclic hydrocarbon activation: Bay regions and beyond,” *Drug Metab. Rev.*, vol. 26, no. 1–2, pp. 443–467, 1994.
- [67] R. G. Harvey, T. M. Penning, J. Jarabak, and F. J. Zhang, “Role of quinone metabolites in PAH carcinogenesis,” *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 16, no. 1–4, pp. 13–20, 2000.
- [68] K. Cailleaud, J. Forget-Leray, S. Souissi, D. Hilde, K. LeMenach, and H. Budzinski, “Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoïda, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs.,” *Chemosphere*, pp. 270–80, 2007.
- [69] M. Picone, M. Bergamin, C. Losso, E. Delaney, A. Arizzi Novelli, and A. V. Ghirardini, “Assessment of sediment toxicity in the Lagoon of Venice (Italy) using a multi-species set of bioassays.,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 123, pp. 32–44, Jan. 2016.
- [70] INERIS, “Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique, Données d’entrées des modèles analytiques ou numérique de transferts dans les sols et les eaux souterraines : synthèse bibliographique relative aux paramètres Kd (sorption) et T1/2 (biodegradation),” 2005.
- [71] P. Baumard, H. Budzinski, and P. Garrigues, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 765–776, May 1998.
- [72] M. A. A. A. Amar, “Traitement des sédiment de dragage pour une valorisation dans les matrice cimentaires,” Institut Mines-Télécom Lille Douai, 2017.
- [73] M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre, “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition,” *Org. Geochem.*, vol. 33, no. 4, pp. 489–515, Apr. 2002.

- [74] D. Delistraty, "Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 64, no. 1–4, pp. 81–108, Nov. 1997.
- [75] M. A. Heitkamp, J. P. Freeman, D. W. Miller, and C. E. Cerniglia, "Pyrene Degradation by a Mycobacterium sp.: Identification of Ring Oxidation and Ring Fission Products," 1988.
- [76] M. J. Silva *et al.*, "Optimization of the photocatalytic degradation process of aromatic organic compounds applied to mangrove sediment," *Heliyon*, vol. 6, no. 10, p. e05163, Oct. 2020.
- [77] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation," *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, pp. 107–123, 2016.
- [78] S. Y. Yuan, J. S. Chang, J. H. Yen, and B. V. Chang, "Biodegradation of phenanthrene in river sediment," *Chemosphere*, vol. 43, no. 3, pp. 273–278, Apr. 2001.
- [79] D. Mackay, W. Y. Shiu, and K. C. Ma, *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Lewis Publishers, 1992.
- [80] J. Paasivirta, S. Sinkkonen, P. Mikkelsen, T. Rantio, and F. Wania, "Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature," *Chemosphere*, vol. 39, no. 5, pp. 811–832, Aug. 1999.
- [81] L. Cutroneo *et al.*, "Evaluation of the boundary condition influence on PAH concentrations in the water column during the sediment dredging of a port," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 101, no. 2, pp. 583–593, 2015.
- [82] M. J. Simpson, B. Chefetz, A. P. Deshmukh, P. G. Hatcher, and P. G. Hatcher, "Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida," *Mar. Environ. Res.*, pp. 139–163, 2005.
- [83] X. Guo *et al.*, "Sorption mechanisms of sulfamethazine to soil humin and its subfractions after sequential treatments," *Environ. Pollut.*, vol. 221, pp. 266–275, Feb. 2017.
- [84] A. M. P. Oen, G. Cornelissen, and G. D. Breedveld, "Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments," *Environ. Pollut.*, vol. 141, no. 2, pp. 370–380, May 2006.
- [85] E. Barriuso, P. Benoit, and S. Houot, "Application of soil organic matter fractionation methods to the study of pesticide stabilization and bound residues formation in soils," in *Pesticide Soil Interactions. Some current research methods*, INRA Editi., Paris, 2000, pp. 119–130.

- [86] R. G. Luthy *et al.*, "Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 12, pp. 3341–3347, Dec. 1997.
- [87] U. Ghosh, J. S. Gillette, R. G. Luthy, and R. N. Zare, "Microscale location, characterization and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 9, pp. 1729–1736, May 2000.
- [88] F. Jouannin, "Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué," INSA Lyon, 2004.
- [89] S. Müller, K. U. Totsche, and I. Kögel-Knabner, "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces," *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 58, no. 4, pp. 918–931, Aug. 2007.
- [90] A. T. Kan, F. Gongmin, and M. B. Tomson, "Adsorption/Desorption Hysteresis in Organic Pollutant and Soil/Sediment Interaction," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 859–867, May 1994.
- [91] J. J. Pignatello and B. Xing, "Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1996.
- [92] A. C. Umeh, L. Duan, R. Naidu, and K. T. Semple, "Residual hydrophobic organic contaminants in soil: Are they a barrier to risk-based approaches for managing contaminated land?," *Environ. Int.*, vol. 98, pp. 18–34, Jan. 2017.
- [93] RECORD, "Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.," 1997.
- [94] A. Kouzayha, "Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux libanaises.," Dec. 2011.
- [95] D. J. Burdige, "Preservation of Organic Matter in Marine Sediments: Controls, Mechanisms, and an Imbalance in Sediment Organic Carbon Budgets?," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 2, pp. 467–485, Feb. 2007.
- [96] B. J. Reid, K. C. Jones, and K. T. Semple, "Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—a perspective on mechanisms, consequences and assessment," *Environ. Pollut.*, vol. 108, no. 1, pp. 103–112, Apr. 2000.
- [97] U. Ghosh, J. W. Talley, and R. G. Luthy, "Particle-Scale Investigation of PAH Desorption Kinetics and Thermodynamics from Sediment," 2001.

- [98] B. T. Mader, K. Uwe-Goss, and S. J. Eisenreich, "Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 4, pp. 1079–1086, Apr. 1997.
- [99] M. Keiluweit and M. Kleber, "Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 10, pp. 3421–3429, May 2009.
- [100] C. Biache, C. Lorgeoux, A. Saada, and P. Faure, "Behavior of PAH/mineral associations during thermodesorption: Impact for the determination of mineral retention properties towards PAHs," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 407, no. 12, pp. 3509–3516, Apr. 2015.
- [101] W. Huang, M. A. Schlautman, and W. J. Weber, "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 2993–3000, 1996.
- [102] A. Villa-navia, G. Jayme-torres, and A. M. Hansen-hansen Anne, "Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon contents in relation to sediment and soil properties," *I2SM Montr. 2016*, 2016.
- [103] B. Charrasse, C. Tixier, P. Hennebert, and P. Doumenq, "Polyethylene passive samplers to determine sediment-pore water distribution coefficients of persistent organic pollutants in five heavily contaminated dredged sediments," *Sci. Total Environ.*, vol. 472, pp. 1172–1178, 2014.
- [104] L. M. Mayer, "Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, no. 2, pp. 207–215, Jan. 1999.
- [105] P. Wu *et al.*, "Sorption of pyrene by clay minerals coated with dissolved organic matter (DOM) from landfill leachate," *J. Chem.*, vol. 2015, 2015.
- [106] A. Barber *et al.*, "Preservation of organic matter in marine sediments by inner-sphere interactions with reactive iron," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Dec. 2017.
- [107] W. Wilcke, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 163, no. 3, pp. 229–248, Jun. 2000.
- [108] T. L. Ter Laak, M. Durjava, J. Struijs, and J. L. M. Hermens, "Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 3736–3742, 2005.
- [109] B. Anger, "Caractérisation des sédiments fins des retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière," Université de Caen Basse-Normandie, 2014.

- [110] F. Bourrin *et al.*, "Sediment dispersal from a typical Mediterranean flood: The Têt River, Gulf of Lions," *Cont. Shelf Res.*, vol. 28, no. 15, pp. 1895–1910, Aug. 2008.
- [111] J. Feng, Z. Shen, J. Niu, and Z. Yang, "The role of sediment resuspension duration in release of PAHs," *Sci. Bull.*, vol. 53, no. 18, pp. 2777–2782, Sep. 2008.
- [112] H. Lai, H. Fang, L. Huang, G. He, and D. Reible, "A review on sediment bioflocculation: Dynamics, influencing factors and modeling," *Sci. Total Environ.*, vol. 642, pp. 1184–1200, Nov. 2018.
- [113] J. Spearman, "A review of the physical impacts of sediment dispersion from aggregate dredging," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 94, no. 1–2, pp. 260–277, May 2015.
- [114] Z. Wei *et al.*, "The settling of resuspended lake sediment related to physicochemical properties of particles of different sizes: Implication for environmental remediation," *Int. J. Sediment Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 542–554, Aug. 2021.
- [115] J. Dong, X. Xia, and Y. Zhai, "Investigating particle concentration effects of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sorption on sediment considering the freely dissolved concentrations of PAHs," *J. Soils Sediments*, vol. 13, no. 8, pp. 1469–1477, Sep. 2013.
- [116] C. Guigue, M. Tedetti, D. Huy Dang, J.-U. Mullet, C. Garnier, and M. Goutx, "Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: Insights from Toulon Bay (France)," 2018.
- [117] F. Maggi, "Flocculation Dynamics of cohesive sediment," Université de technologie de Delft, 2005.
- [118] F. Mietta, C. Chassagne, A. J. Manning, and J. C. Winterwerp, "Influence of shear rate, organic matter content, pH and salinity on mud flocculation," *Ocean Dyn.*, vol. 59, no. 5, pp. 751–763, Nov. 2009.
- [119] F. Maggi and F. H. M. Tang, "Analysis of the effect of organic matter content on the architecture and sinking of sediment aggregates," *Mar. Geol.*, vol. 363, pp. 102–111, May 2015.
- [120] E. Tombácz and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes," *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 75–94, Oct. 2004.
- [121] E. Tombácz and M. Szekeres, "Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 105–124, Oct. 2006.

- [122] B. Ferré, K. Guizien, X. Durrieu De Madron, A. Palanques, J. Guillén, and A. Grémare, "Fine-grained sediment dynamics during a strong storm event in the inner-shelf of the Gulf of Lion (NW Mediterranean)," *Cont. Shelf Res.*, vol. 25, no. 19–20, pp. 2410–2427, Dec. 2005.
- [123] F. Coulon and N. Azéma, "Morpho-granular approach to characterize harbour sediments and their agglomeration/dispersion behaviour," *Powder Technol.*, vol. 275, pp. 139–151, May 2015.
- [124] V. Wendling, N. Gratiot, C. Legout, I. G. Droppo, C. Coulaud, and B. Mercier, "Using an optical settling column to assess suspension characteristics within the free, flocculation, and hindered settling regimes," *J. Soils Sediments*, vol. 15, no. 9, pp. 1991–2003, Sep. 2015.
- [125] J. Yu, C. Fan, J. Zhong, Y. Zhang, C. Wang, and L. Zhang, "Evaluation of in situ simulated dredging to reduce internal nitrogen flux across the sediment-water interface in Lake Taihu, China," *Environ. Pollut.*, vol. 214, pp. 866–877, 2016.
- [126] J. F. Boyle, I. Manas-Zloczower, and D. L. Feke, "Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion," *Powder Technol.*, vol. 153, no. 2, pp. 127–133, May 2005.
- [127] A. J. Manning and K. R. Dyer, "A laboratory examination of floc characteristics with regard to turbulent shearing," *Mar. Geol.*, vol. 160, no. 1–2, pp. 147–170, Aug. 1999.
- [128] J. C. Winterwerp, "On the flocculation and settling velocity of estuarine mud," *Cont. Shelf Res.*, vol. 22, no. 9, pp. 1339–1360, Jun. 2002.
- [129] R. Verney, R. Lafite, and J. C. Brun-Cottan, "Flocculation potential of estuarine particles: The importance of environmental factors and of the spatial and seasonal variability of suspended particulate matter," *Estuaries and Coasts*, vol. 32, no. 4, pp. 678–693, Jul. 2009.
- [130] H. Buron, O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, and P. Snabre, "Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 9, pp. 1205–1209, Sep. 2004.
- [131] M. Sanchez and D. Levacher, "The influence of particle size of the dispersed mineral fraction on the settlement of marine and estuarine muds," *Geo-Marine Lett.*, vol. 27, no. 5, pp. 303–313, Oct. 2007.
- [132] B. Fitch, "Sedimentation of flocculent suspensions: State of the art," *AIChE J.*, vol. 25, no. 6, pp. 913–930, Nov. 1979.
- [133] M. Finkel, P. Grathwohl, J. Barth, D. Barceló, and L. Charlet, "Transfer of pollutants in soils, sediments and water systems: From small to large scale," *J. Hydrol.*, vol. 369, no. 3–4, pp. 223–224, May 2009.

- [134] A. J. S. Cuthbertson, O. Ibikunle, & W. J. McCarter, and G. Starrs, "Monitoring and characterisation of sand-mud sedimentation processes," *Ocean Dyn.*, pp. 867–891, 2016.
- [135] T. S. Bridges *et al.*, "Dredging processes and remedy effectiveness: Relationship to the 4 Rs of environmental dredging," *Integr. Environ. Assess. Manag.*, vol. 6, no. 4, pp. 619–630, Oct. 2010.
- [136] R. Jones, P. Bessell-Browne, R. Fisher, W. Klonowski, and M. Slivkoff, "Assessing the impacts of sediments from dredging on corals," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 102, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 9–29, 15-Jan-2016.
- [137] A. Palanques *et al.*, "Suspended sediment fluxes and transport processes in the Gulf of Lions submarine canyons. The role of storms and dense water cascading," *Mar. Geol.*, vol. 234, no. 1–4, pp. 43–61, Dec. 2006.
- [138] C. Patmont, P. LaRosa, R. Narayanan, and C. Forrest, "Environmental dredging residual generation and management," *Integr. Environ. Assess. Manag.*, vol. 14, no. 3, pp. 335–343, May 2018.
- [139] R. P. Chhabra, "Sedimentation," in *Coulson and Richardson's Chemical Engineering (Sixth Edition)*, Butterworth., R. P. Chhabra and B. Gurappa, Eds. 2019, pp. 387–447.
- [140] M. G. Cantwell, R. M. Burgess, and J. W. King, "Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions," *Chemosphere*, vol. 73, no. 11, pp. 1824–1831, Dec. 2008.
- [141] X.-C. Wang, Y.-X. Zhang, and R. F. Chen, "Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 42, no. 11, pp. 1139–1149, 2001.
- [142] NF X11-504, "Metal wire cloth and perforated plate for test sieves-technical requirements and verifications," 1975. [Online]. Available: <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-x11-504/tamis-et-tamissage-toiles-metalliques-et-toles-perforees-dans-les-tamis-de-controle-exigences-techniques-et-verifications/article/890773/fa010019>. [Accessed: 10-Sep-2020].
- [143] C. Autier, N. Azema, J.-M. Taulemesse, and L. Clerc, "Mesostructure evolution of cement pastes with addition of superplasticizers highlighted by dispersion indices," 2013.
- [144] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, 99th ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2018.
- [145] R. L. Snyder and D. L. Bish, "Quantitative analysis," in *Modern Powder Diffraction*, D. L. Bish and J. E. Post, Eds. Berlin, Boston: De Gruyter, 1989, pp. 101–144.

- [146] B. Barhoumi *et al.*, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Bizerte Lagoon, Tunisia: Levels, sources, and toxicological significance," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 186, no. 5, pp. 2653–2669, Dec. 2014.
- [147] P. Bru *et al.*, "Particle Size and Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique," American Chemical Society, 2004, pp. 45–60.
- [148] V. Wendling, "Développement d'un système de caractérisation des agrégats et des floccs en suspension," 2015.
- [149] N. Romano and A. Santini, "Effectiveness of using pedo-transfer functions to quantify the spatial variability of soil water retention characteristics," *J. Hydrol.*, vol. 202, no. 1–4, pp. 137–157, Dec. 1997.
- [150] X. Luo, S. Yu, and X. Li, "Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health," *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 5, pp. 1317–1326, May 2011.
- [151] N. Layglon, "Comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés en zone côtière," Université de Toulon, 2021.
- [152] C. Ulses, "Dynamique océanique et transport de la matière particulaire dans le Golfe du Lion : Crue, tempête et période hivernale," Université Toulouse 3, 2006.
- [153] L. Shawar *et al.*, "Dynamics of pyrite formation and organic matter sulfurization in organic-rich carbonate sediments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 241, pp. 219–239, Nov. 2018.
- [154] V. Roussiez *et al.*, "Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach," *Cont. Shelf Res.*, vol. 26, no. 16, pp. 1843–1857, Oct. 2006.
- [155] Y. Picó and D. Barceló, "Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry in environmental analysis: Focus on organic matter and microplastics," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 130. Elsevier B.V., 01-Sep-2020.
- [156] B. Charrasse, P. Hennebert, and P. Doumenq, "Mobility of PAHs, PCBs and TPHs from Fresh and Aged Dredged Sediments," *Waste and Biomass Valorization*, Springer Netherlands, pp. 1–11, 23-Feb-2017.
- [157] J.-M. Padox and P. Hennebert, "Qualité chimique des sédiments marins en France : Synthèse des bases de données disponibles," 2010.
- [158] J.-M. Padox and P. Hennebert, "Qualité chimique des sédiments fluviaux en France. Synthèse des bases de données disponibles," 2010.

- [159] M. A. Kruge and A. Permanyer, "Application of pyrolysis-GC/MS for rapid assessment of organic contamination in sediments from Barcelona harbor," in *Organic Geochemistry*, 2004, vol. 35, no. 11–12 SPEC. ISS., pp. 1395–1408.
- [160] X. Zang and P. G. Hatcher, "A Py–GC–MS and NMR spectroscopy study of organic nitrogen in Mangrove Lake sediments," *Org. Geochem.*, vol. 33, no. 3, pp. 201–211, Mar. 2002.
- [161] L. Hermabessiere *et al.*, "Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, no. 25, pp. 6663–6676, Oct. 2018.
- [162] D. Merhaby, S. Rabodonirina, S. Net, B. Ouddane, and J. Halwani, "Overview of sediments pollution by PAHs and PCBs in mediterranean basin: Transport, fate, occurrence, and distribution," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 149. Elsevier Ltd, p. 110646, 01-Dec-2019.
- [163] C. D. Simpson, A. A. Mosi, W. R. Cullen, and K. J. Reimer, "Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada," *Sci. Total Environ.*, vol. 181, no. 3, pp. 265–278, Mar. 1996.
- [164] L. Chen, G. Zhang, L. Wang, W. Wu, and J. Ge, "Zeta potential of limestone in a large range of salinity," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 450, no. 1, pp. 1–8, May 2014.
- [165] C. M. Alonso-Hernandez, M. Mesa-Albernas, and I. Tolosa, "Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó, Cuba," *Chemosphere*, vol. 94, pp. 36–41, Jan. 2014.
- [166] N. Warren, I. J. Allan, J. E. Carter, W. A. House, and A. Parker, "Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments - A review," *Applied Geochemistry*, vol. 18, no. 2. Pergamon, pp. 159–194, 01-Feb-2003.
- [167] M. J. Ahrens and C. V. Depree, "Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 48, no. 3–4, pp. 341–350, Feb. 2004.
- [168] K. A. Maruya, R. W. Risebrough, and A. J. Horne, "Partitioning of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons between Sediments from San Francisco Bay and Their Porewaters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 2942–2947, Jan. 1996.
- [169] Z. Wang *et al.*, "Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal sediments of the northern Gulf of Mexico," *Geochem. Trans.*, vol. 15, no. 1, p. 2, Dec. 2014.

- [170] A. Pitois, L. G. Abrahamsen, P. I. Ivanov, and N. D. Bryan, "Humic acid sorption onto a quartz sand surface: A kinetic study and insight into fractionation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 325, no. 1, pp. 93–100, Sep. 2008.
- [171] A. Jada, R. Ait Akbour, and J. Douch, "Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid," *Chemosphere*, vol. 64, no. 8, pp. 1287–1295, Aug. 2006.
- [172] J. Zhang, M. He, and Y. Shi, "Comparative sorption of benzo[a]phrene to different humic acids and humin in sediments," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2–3, pp. 802–809, Jul. 2009.
- [173] X. Feng, A. J. Simpson, and M. J. Simpson, "Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces," *Org. Geochem.*, vol. 36, no. 11, pp. 1553–1566, Nov. 2005.
- [174] G. Roger, "Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution," Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [175] G. M. Roger, G. Mériguet, O. Bernard, S. Durand-Vidal, and P. Turq, "Effect of ionic condensation and interactions between humic substances on their mobility: An experimental and simulation study," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 436, pp. 408–416, Sep. 2013.
- [176] Y.-P. Lin, P. C. Singer, and G. R. Aiken, "Inhibition of Calcite Precipitation by Natural Organic Material: Kinetics, Mechanism, and Thermodynamics," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 17, Sep. 2005.
- [177] Y. Zhou, Y. Zhang, P. Li, G. Li, and T. Jiang, "Comparative study on the adsorption interactions of humic acid onto natural magnetite, hematite and quartz: Effect of initial HA concentration," *Powder Technol.*, vol. 251, Jan. 2014.
- [178] D. F. Hayes, "Development of a near field source strength model to predict sediment resuspension from cutter suction dredges," Mississippi State University, 1986.
- [179] F. Menet-Nedelec *et al.*, "Etat chimique des sédiments et influence d'une extraction de granulats sur l'état chimique de l'eau de mer dans le cadre du PER GMH Etude SCOOTER," 2015.
- [180] A. Harang, "Modélisation numérique de la mise en suspension de sédiments cohésifs par instabilités de cisaillement," Feb. 2013.
- [181] O. Mengual, "TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis," *Talanta*, vol. 50, no. 2, pp. 445–456, Sep. 1999.

Résumé

En zone portuaire et lors d'opération de dragage, les sédiments marins pollués peuvent être remis en suspension dans la colonne d'eau et mobilisés. Cette remise en suspension de sédiments pollués présente un risque pour l'écosystème marin environnant le lieu de dragage. Il y a donc une nécessité de limiter les risques de mobilisation de la pollution. Ainsi, la compréhension des mécanismes à l'origine de cette mobilisation est indispensable afin de mieux prédire et ainsi mieux gérer les procédés mis en œuvre lors du dragage et les risques associés. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse consistait en l'identification et compréhension des paramètres pouvant influencer les mécanismes régissant la mobilisation de la pollution organique et plus spécifiquement celle des Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques (HAP) lors d'événement de remise en suspension tel que le dragage. La démarche expérimentale développée a donc été d'étudier les paramètres influençant les interactions sédiments/HAP à l'échelle moléculaire, les phénomènes d'agglomération/dispersion à l'échelle micro-mésoscopique et le comportement à la (re)sédimentation à l'échelle macroscopique.

Les travaux ont porté sur l'étude de sédiments marins portuaires prélevés dans un port de plaisance de la Méditerranée, celui du Grau du Roi. La caractérisation morpho-granulaire, chimique et physico-chimique de ces sédiments réels a permis d'appréhender la complexité de leur composition. Après un fractionnement des sédiments par voie humide, les niveaux de pollution, ainsi que la répartition des HAP dans leurs différentes fractions granulaires ont été déterminés. Il s'est avéré que les HAP sont repartis dans toutes les fractions granulaires. Pour une partie des sédiments étudiés les plus fortes concentrations en HAP ont été retrouvées dans les fractions granulaires fines comme cela est généralement le cas dans la littérature. Cependant pour une partie des sédiments les plus fortes concentrations en HAP ont été rencontrées dans les fractions grossières, pauvre en matière organique. L'étude sur l'adsorption d'acide humique et du pyrène par des matériaux modèles reflétant la composition des sédiments marin a permis de montrer que l'adsorption des HAP (le pyrène) peut se faire sur la MO et aussi sur des minéraux (quartz et calcite). L'étude du comportement à la (re)sédimentation des sédiments pollués en HAP, à l'échelle du laboratoire a permis de déterminer les paramètres pouvant avoir un impact en cas de remise en suspension dans des conditions de dragage. En effet les paramètres tels que la force ionique, la teneur en fines particules (<20 µm), la fraction volumique ont été identifiés comme ayant une influence sur le comportement à la sédimentation. Enfin il a été démontré que la granulométrie des sédiments a une influence sur le mode de sédimentation, qui lui aussi a une influence sur le type de dépôt formé. Le dépôt formé après la remise en suspension peut être constitué de deux couches, dont une couche supérieure fluide, pouvant être à l'origine de l'augmentation du risque de mobilisation de la pollution.