



**HAL**  
open science

# Apports fluviaux et atmosphériques d'éléments traces métalliques et métalloïdes en zone côtière méditerranéenne: cas de la rade de Toulon

Gael Durrieu

► **To cite this version:**

Gael Durrieu. Apports fluviaux et atmosphériques d'éléments traces métalliques et métalloïdes en zone côtière méditerranéenne: cas de la rade de Toulon. Sciences de la Terre. Université de Toulon, 2022. Français. NNT: 2022TOUL0015 . tel-04562686

**HAL Id: tel-04562686**

**<https://theses.hal.science/tel-04562686>**

Submitted on 29 Apr 2024

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

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



École Doctorale 548 Mer et Sciences

Laboratoire M.I.O. – équipe C.E.M.

THÈSE présentée par

Gaël DURRIEU

Soutenue le 15 décembre 2022

Pour obtenir le grade de docteur en Sciences de l'Univers

Spécialité : Chimie de l'Environnement

---

**Apports fluviaux et atmosphériques**  
**d'éléments traces métalliques et métalloïdes**  
**en zone côtière méditerranéenne : cas de la rade de Toulon**

---

Thèse dirigée par :

M. Cédric Garnier	Maître de Conférences, HDR, UTLN	Co-directeur de thèse
M. Dario Omanović	Senior Researcher, RBI, Croatie	Co-directeur de thèse
M. Stéphane Mounier	Maître de Conférences, HDR, UTLN	Co-directeur de thèse

Jury :

M. Abdelkrim Ouammou	Professeur, USMBA, Maroc	Rapporteur
M. Nicolas Marmier	Professeur, UCA	Rapporteur
Mme Pascale Prudent	Maître de conférences, AMU, LCE	Examinatrice
Mme Stéphanie Jacquet	Chercheur, CNRS, MIO	Examinatrice

## Résumé

## Table des Matières

Introduction .....	5
Chapitre I. Généralités :.....	8
I.1 : Origine et définition des éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM).....	8
I.2 : Impact des ETMM sur les organismes vivants .....	9
I.3 : Les sources d'ETMM .....	10
I.4 : Les flux d'ETMM vers l'océan.....	13
I.5 Connaissances préalables sur le site d'étude.....	15
I.6 Le projet METFLUX .....	16
Chapitre II. Matériel et Méthodes .....	18
II.1 : Site d'étude :.....	18
II.2 : Stratégie d'échantillonnage .....	21
II.3 Traitement des échantillons .....	32
II.4 Analyses :.....	36
II.5 Calculs des paramètres utilisés .....	39
II.6 Tests statistiques : .....	43
Chapitre III. Apports des rivières .....	44
III.1 Les apports du Las.....	44
III.2 L'Eygoutier.....	60
III.3 Comparaison et intercomparaisons .....	77
III-4 Conclusion .....	91
Chapitre IV. Les apports par aérosols .....	94
IV.1 Les données météorologiques.....	94
IV.2 Le carbone et l'azote dissous et particulaire.....	95
IV.3 Les éléments majeurs.....	98
IV.4 Les éléments traces métalliques et métalloïdes dissous et particulaires.....	98

IV.5 Comparaison entre les apports atmosphériques et fluviaux .....	107
IV.6 Conclusion.....	110
Chapitre V. Bilan des flux dans la rade de Toulon .....	111
V.1 Apports complémentaires estimés et stock en ETMM dans la rade .....	111
V.2 Synthèse des apports à la rade de Toulon .....	114
V.3 Conclusion .....	126
Conclusion générale et perspectives .....	127
Bibliographie.....	132
Listes des Figures.....	144
Liste des tableaux.....	148
Annexes.....	152

## Introduction

Les zones côtières, notamment Méditerranéennes, sont particulièrement vulnérables aux pollutions du fait de plusieurs facteurs parmi lesquels l'activité humaine est prépondérante. En effet, la densité de population y est souvent très forte. Par exemple en Méditerranée, la population côtière est passée de 95 millions en 1979 à 143 millions en 2000 (grid arendal, 2013) et pourrait atteindre 174 millions en 2025 (UN/MAP/BP/RAC 2005). De ce fait, les zones côtières sont le lieu de nombreuses activités humaines (pêche, tourisme, industries) qui ont un impact anthropique notable. La zone côtière en tant qu'interface entre la terre et la mer ou l'océan est une zone qui reçoit de grandes quantités d'eau douce, de nutriments, de matières organiques dissoutes et particulaires, de sédiments et de contaminants (Gazeau et al., 2004). De ce fait, les zones côtières sont des zones spécifiques d'étude pour le transfert des contaminants du milieu continental vers le milieu marin.

Les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) représentent une catégorie particulière de contaminants car ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique (Grousset et al., 1995; Guieu et al., 1997; Heimbürger et al., 2011), peuvent avoir un rôle essentiel pour les organismes vivants ou être toxiques (Holt, 2000; Leyssens et al., 2017; Poonkothai & Shyamala Vijayavathi, 2012) et surtout ils ne sont pas dégradés dans l'environnement et sont donc possiblement bioaccumulés dans la chaîne trophique (Cossa et al., 2022; Raj & Maiti, 2019). A travers le monde les apports en ETMM du continent vers l'océan ont été estimés par de nombreuses études en prenant en compte principalement les grands bassins versants et les apports atmosphériques (Guieu et al., 1996; Li et al., 2020; Martin et al., 1989; Ollivier et al., 2011). Cependant de nombreux apports fluviaux certes moins importants en volume et en quantité de particules mais sûrement plus nombreux en nombre sont moins bien étudiés (Cobelo-García et al., 2004; Ikhsani et al., 2021; Miller et al., 2003; Nicolau et al., 2012).

La rade de Toulon est un exemple emblématique de zone côtière anthropisée. Plusieurs études y ont montré la contamination extrêmement forte du sédiment par les ETMM (Dang et al., 2014; el Houssainy, 2020; Pougnet et al., 2014; Tessier et al., 2011) ou en contaminants organiques (Guigue et al., 2017; Wafo et al., 2016). Cette contamination résulte d'activités passées (deuxième guerre mondiale) mais également d'activités plus récentes. Il est à noter que,

selon l'élément et la saison, le compartiment sédimentaire, habituellement réceptacle de nombreux contaminants, peut devenir une source de contaminants par diffusion (Dang et al., 2014, 2015, 2018, 2020; Layglon et al., 2020). Les conséquences de ces apports ont été décrites par plusieurs études ont montrées la contamination de la colonne d'eau par les ETMM et les influence réciproques entre les ETMM et les organismes planctoniques (Coclet et al., 2018, 2019, 2020; Jean et al., 2012; Misson et al., 2016).

Si les apports en ETMM sont assez bien décrits d'un point de vue global, à l'échelle de l'océan, il existe assez peu d'études sur les apports par les petits fleuves et plus particulièrement en milieu Méditerranéen. De plus, dans le cas particulier de la rade de Toulon, aucune étude exhaustive sur les dépôts atmosphériques n'est disponible, et il était nécessaire d'évaluer les apports du Las, non encore étudiés et de réévaluer ceux de l'Eygoutier à la suite de modifications et aménagements survenus depuis l'étude faite en 2004 par Nicolau (2005).

Dans ce contexte, cette thèse porte sur l'évaluation des apports fluviaux et atmosphériques d'éléments traces métalliques et métalloïdes en zone côtière méditerranéenne avec une application au cas de la rade de Toulon.

Ce travail s'organise en 5 chapitres.

Le chapitre I présente un état des connaissances sur les ETMM en zone côtière, leurs sources, leurs voies de transports et leurs impacts. Le chapitre II regroupe la stratégie et la méthodologie employées pour les prélèvements d'échantillons dans les rivières et dans les aérosols ainsi qu'une description des paramètres calculés et des analyses effectuées. Puis, le chapitre III présente les résultats acquis sur les rivières, Las et Eygoutier en décrivant les apports dans les fractions dissoutes et particulières durant les régimes d'étiage et de crue. Ces résultats sont utilisés pour le calcul de paramètres permettant de mieux décrire la contamination par les ETMM, leur enrichissement, leur affinité pour la fraction solide ou la spécificité d'un bassin versant. Dans le chapitre IV sont exposés les apports en ETMM des aérosols secs et humides dans la fraction dissoute et particulaire. De cette manière il a été possible de comparer ces résultats aux apports par les rivières. Enfin, dans le chapitre V, un bilan des apports en ETMM à la rade est fait en ajoutant aux calculs faits pour le Las, l'Eygoutier et les aérosols, ceux compilés en parallèle à ce travail de thèse dans le cadre des travaux du projet METFLUX effectués pour l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse. Les apports à la rade sont alors comparés à l'estimation faite par calcul numérique de l'export vers le large afin de définir si les différents flux

sont correctement contraints et, dans le cas contraire définir quel flux doit être étudié plus en détails.

## Chapitre I. Généralités :

Dans ce chapitre un état des lieux des connaissances sur les apports en éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) sera présenté ainsi qu'une brève description des zones côtières impactées et des activités anthropiques s'y déroulant.

### I.1 : Origine et définition des éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM)

Dans la plupart des pays, le développement économique entraîne une augmentation de l'utilisation de matières premières. L'usage de produits chimiques a contribué à l'amélioration du niveau de vie des populations dans de nombreux secteurs tels que l'agriculture, l'industrie, le logement, les transports, les textiles et la santé. En contrepartie, cette utilisation a conduit à un rejet continu de substances d'origine naturelle ou artificielle, notamment des gaz, des éléments traces métalliques et métalloïdes, des composés organiques volatils ou solubles, des particules en suspension, des composés azotés et phosphorés dans l'air, l'eau et les environnements terrestres. La contamination de l'environnement par ces substances semble donc irrémédiable malgré les réglementations ayant pour but de réduire l'impact des activités anthropiques. En effet, en particulier en l'absence de législation, des produits chimiques sont rejetés dans l'environnement lors de leurs extraction, fabrication, utilisation et élimination finale (Holt, 2000). Il en résulte que les contaminants sont omniprésents dans les différents compartiments de l'environnement et présentent un risque de pollution. Les contaminants peuvent être répartis en trois catégories principales : les composés organiques, inorganiques et radioactifs (Brusseau & Artiola, 2019). Dans la suite de ce travail, seule la catégorie inorganique c'est à dire les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) seront considérés.

Les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) regroupent les métaux et métalloïdes dont la teneur dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 % ( $1 \text{ g.kg}^{-1}$ ). Dans cette étude seront considérés les ETMM suivants : arsenic (As), cobalt (Co), nickel (Ni), plomb (Pb), cuivre (Cu), cadmium (Cd), zinc (Zn) et mercure (Hg).

Ces ETMM ont été choisis car ils font partie des substances suivies dans l'arrêté du 25 janvier 2010. Cet arrêté est issu de la directive cadre dans le domaine de l'eau (2000/60/CE) et de la directive établissant des normes de qualité dans le domaine de l'eau (2008/105/CE). Ces normes de qualité correspondent à des concentrations de polluant à ne pas dépasser dans l'eau, dans les sédiments ou le biote afin de protéger la santé humaine et/ou l'environnement. Dans cet arrêté sont distingués les « polluants spécifiques de l'état écologique » (substance dangereuse recensée comme étant déversée en quantité significative dans les masses d'eau de chaque bassin ou

sous-bassin hydrographique) et les substances dangereuses (substance ou groupes de substances qui sont toxiques, persistantes et bioaccumulables). Le zinc, l'arsenic, le cuivre et le chrome font partie des polluants spécifiques de l'état écologique tandis que le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel font partie des substances dangereuses prioritaires de l'état chimique. L'objectif de ces directives est de viser un bon état écologique et un bon état chimique des masses d'eau concernées. L'établissement de ces états repose sur une multitude de critères dont les ETMM font partie.

## I.2 : Impact des ETMM sur les organismes vivants

Ces ETMM peuvent avoir selon leur concentration et selon les organismes considérés un rôle biologique. Ainsi certains de ces ETMM sont des oligo-éléments indispensables à faibles doses au développement des organismes (As, Cu, Zn, Co, Cr, Cd) (Leyssens et al., 2017; Magalhães, 2002; Morel et al., 2014; Poonkothai & Shyamala Vijayavathi, 2012) mais deviennent toxiques à trop fortes doses. D'autres en revanche n'ont pas de rôle biologique connu et sont toxiques même à très faibles doses (Hg, Pb)

Par exemple, le cuivre est nécessaire dans certaines enzymes mais peut être toxique pour les organismes aquatiques comme les cyanobactéries à trop forte concentration (Mason, 2013). Le cobalt est un élément constitutif de la vitamine B<sub>12</sub>, mais pour autant une contamination au cobalt peut exister chez les personnes travaillant dans l'industrie ou peut être due à l'usage de prothèse dans le secteur médical. Une exposition excessive au cobalt se caractérise par un syndrome clinique complexe avec un ensemble variable de déficits neurologiques, cardiovasculaires et endocriniens (Leyssens et al., 2017).

Le nickel, quant à lui, est un élément essentiel à la croissance des plantes, des animaux et des microbes du sol mais son excès peut perturber le fonctionnement de la photosynthèse des plantes ou être la cause de maladies chroniques ou aiguës chez les humains ((Poonkothai & Shyamala Vijayavathi, 2012). Dans les cultures de phytoplancton, le zinc, le cobalt ou le cadmium à très faibles doses peuvent être remplacés l'un par l'autre, ils semblent donc avoir le même rôle biochimique dans l'environnement marin (Morel et al., 2014). Dans la rade de Toulon, Coclet et al. (2018, 2020) ont montré l'influence du cuivre et du plomb sur la structuration des communautés de procaryotes et d'ultraphytoplancton.

Par ailleurs, les microorganismes peuvent aussi agir sur les métaux traces en les transformant en espèces actives ou toxiques, ou en les passivant. Certaines bactéries sont capables de transformer les métaux sous une forme plus toxique. A titre d'exemple emblématique, le mercure peut être ainsi transformé et bioaccumulé en méthylmercure (Mason, 2013).

### I.3 : Les sources d'ETMM

Afin de pouvoir envisager de diminuer l'impact des ETMM sur l'environnement, il apparaît nécessaire dans un premier temps d'en connaître les sources. Celles-ci peuvent être soit naturelles soit anthropiques (Gaillardet et al., 2003).

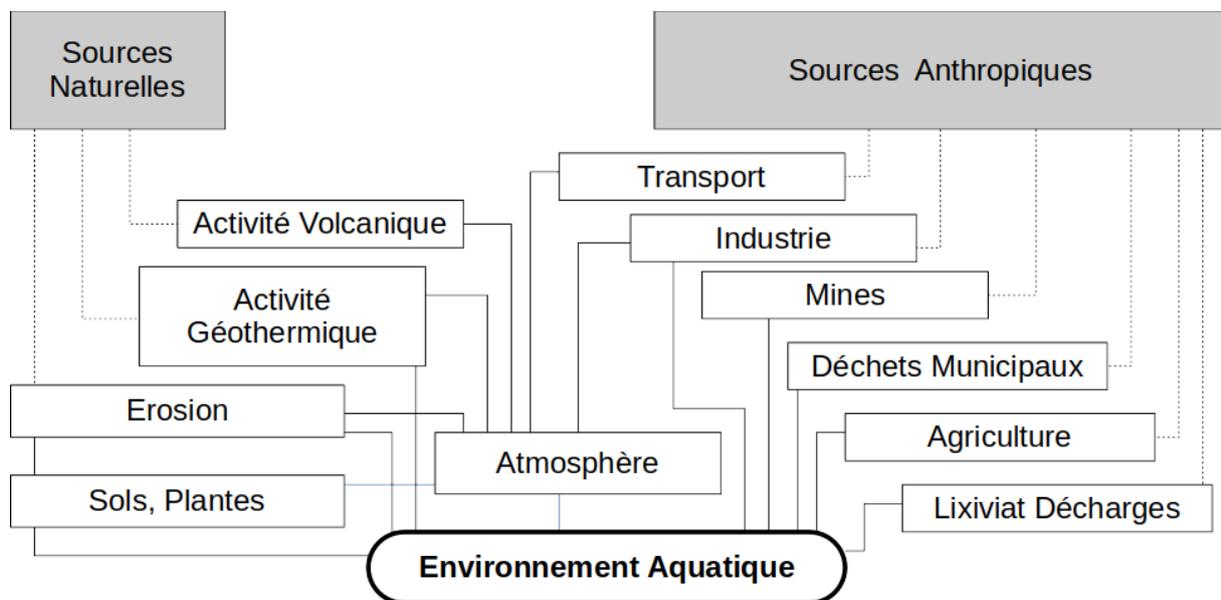


Figure I-1 : Sources naturelles ou anthropiques des ETMM adapté de Gaillardet et al. (2003)

#### I.3.1 : Les sources naturelles d'ETMM

La croûte terrestre supérieure contient naturellement tous les éléments en quantité très variable (Rudnick & Gao, 2014). La détermination de la composition de la croûte terrestre supérieure a commencé dès 1889 par Clarke avec des méthodes d'échantillonnage à grande échelle et de moyenne pondérée selon la variété des roches rencontrées. Par la suite, d'autres méthodes ont été employées comme l'utilisation des processus de sédimentation qui donnent une moyenne de composition de larges zones de la croûte terrestre supérieure (Goldschmidt

(1933)). Dans les rivières, la présence naturelle d'ETMM dans les phases dissoutes et particulières provient en premier lieu de l'érosion mécanique et chimique des roches et sols qui constituent le bassin versant de la rivière considérée. En l'absence de contaminations, les concentrations en ETMM rencontrées dans la rivière sont donc le reflet des roches et sols érodés (Féraud et al., 2009; Gaillardet et al., 2003; Ollivier et al., 2010; Viers et al., 2009). A cet apport s'ajoute les dépôts atmosphériques naturels, issus de particules de sol soufflées par le vent, de fines particules volcaniques, de sels marins, de cendres de feux de forêt et d'aérosols biogènes (Figure I-1). En Europe, Viana et al. (2014) ont déterminé que l'apport des aérosols naturels était dominé par les poussières africaines (sable du Sahara), les sels marins et les feux de forêts. L'influence des aérosols naturels sur la qualité de l'air est significative dans la partie Sud et Ouest de l'Europe alors qu'elle est plus faible en Europe centrale et du Nord. Enfin, concernant les volcans, les taux de dégazage en As, Cu, Pb, Zn et Hg sont comparables à ceux émis par les gisements de minerai dans la croûte et aux taux d'émission anthropiques (Edmonds et al., 2022). Ces émissions dans l'atmosphère peuvent retomber à proximité des cratères lessivés par la pluie ou par dépôts secs bien plus loin.

### *1.3.2 : Les sources anthropiques d'ETMM*

Les sources d'ETMM anthropiques sont diverses (Figure I-1). Les mines sont une source avérée. En effet, durant l'exploitation d'une mine, la contamination est due au traitement nécessaire pour extraire le métal, et après l'exploitation, elle est due au lessivage d'eau acidifiée qui augmente la solubilité des ETMM. Les éléments As, Cd, Pb, Ni, Cr Cu, Zn, par exemple, sont concernés par ce type d'exploitations anthropiques (Barats et al., 2020; Palma et al., 2015; Resongles et al., 2015). Dans le cas des mines, le transfert des contaminants peut se faire soit par ruissellement dans les eaux de rivières soit directement par transport des poussières dans l'atmosphère.

Le transport, notamment dans les zones urbaines est également une source importante d'ETMM. En effet, certains d'entre eux sont utilisés dans divers équipements des véhicules comme les poids d'équilibrage des roues en plomb, les plaquettes de frein contenant du cuivre ou les pneus contenant du zinc. Il en résulte un relargage sur les routes lors de l'usure ou de la perte de ces éléments puis un lessivage vers les milieux aquatiques lors de pluies (Hwang et al., 2016). D'autre part, il est communément admis que les éléments présents dans les carburants, et notamment le plomb, agent anti-détonnant, ont été introduits dans l'atmosphère pendant des années créant ainsi une contamination générale des sédiments par dépôt d'aérosol. Le transport

maritime est également une source de contamination avec en premier lieu le tributylétain (Pougnnet et al., 2014), puis de nos jours le cuivre comme agent anti-fouling dans les peintures de coques (Earley et al., 2014), mais également avec le zinc à partir des anodes sacrificielles utilisées dans la protection contre la corrosion (Rousseau et al., 2009).

Les ETMM sont également largement utilisés dans l'industrie. Une évaluation des données (Kabir et al., 2012) sur les métaux dans le sol indique que leurs valeurs maximales sont liées à des types d'industries particuliers, par exemple Pb, Zn, Ni, Cu, Fe et As dans les fonderies et les industries métallurgiques, Mn et Cd dans l'industrie textile et Cr dans l'industrie du cuir. Ces valeurs très élevées en Cr dans l'industrie du cuir, en Cr, Cu et Ni dans les dinanderies ont également été relevées par exemple par Hayzoun et al. (2015) dans la ville de Fez au Maroc. Par ailleurs, l'industrie métallurgique compte pour 15 % de la production mondiale de cobalt et représente la principale voie d'exposition professionnelle. L'industrie du diamant, des pigments, de la construction sont également des sources d'exposition au cobalt (Leysens et al., 2017). Enfin, le mercure est principalement émis par les centrales thermiques au charbon et les incinérateurs (Raj & Maiti, 2019).

Le traitement des eaux usées, qu'elles soient industrielles ou domestiques, conduit également à un rejet en ETMM dans les eaux traitées et dans les boues résiduelles. Au fil des années les traitements deviennent de plus en plus performants, cependant une fraction d'ETMM se retrouve malgré tout dans les effluents directement rejetés en mer ou par le biais d'une rivière (Deycard et al., 2014; Oursel et al., 2013). Le traitement des eaux usées n'est parfois pas suffisant ou bien inexistant et dans ce cas le risque de contamination est plus important. Dans le cas de la ville de Fez, la construction d'une station d'épuration des eaux a considérablement amélioré la qualité des eaux rejetées dans l'oued Sebou en terme d'ETMM (Bissassa et al., 2021; Hayzoun et al., 2015). En ce qui concerne le mercure, celui-ci peut se retrouver dans les champs amendés par les boues d'épuration et les déchets municipaux (Raj & Maiti, 2019).

L'agriculture est également une source en ETMM pour les écosystèmes aquatiques. En effet, les intrants utilisés se retrouvent en partie dans les sols et peuvent rejoindre les rivières après infiltrations. Les engrais phosphatés peuvent contenir des concentrations variables en ETMM selon leur type, notamment du cadmium, du plomb, du cuivre et du zinc (V. Azzi et al., 2017). L'utilisation de fongicide à base de cuivre dans les vignes a conduit à des concentrations supérieures à la législation dans les sols, les sédiments de rivière, les matières en suspension et la fraction dissoute (El Azzi et al., 2013). De plus dans certaines conditions, les cultures sont irriguées par des eaux polluées, ce qui peut conduire à une contamination des légumes induisant un risque direct pour la santé humaine (Islam et al., 2018).

Globalement il apparaît que les ETMM sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, sol, eau). Des sources naturelles liées à la composition de la croûte terrestre, les feux de forêts ou l'activité volcanique peuvent conduire à un transfert des différents ETMM considérés d'un compartiment à l'autre. Dans le même temps, un grand nombre d'activités humaines ont également conduit à rejeter dans les différents compartiments de l'environnement des ETMM. Même si chaque métal peut avoir un usage spécifique, il semble que dans la plupart des cas les activités humaines conduisent à un rejet contenant un mélange de plusieurs ETMM (principalement As, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co et Hg). Les sources étant connues, il est nécessaire de connaître les voies d'entrée des ETMM dans la zone côtière afin de pouvoir agir en amont de la contamination (Figure I-2). Pour cela, avant toute chose, il faut déterminer les principaux apports afin de déterminer les voies les plus empruntées par les contaminants.

#### I.4 : Les flux d'ETMM vers l'océan

Les émissions d'ETMM naturels ou anthropiques, vers l'atmosphère ou directement dans les sols ou les rivières, auront pour destination finale l'océan. Celui-ci représente 71 % de la surface du globe, mais la répartition entre les deux hémisphères est assez inégale puisque que 80 % de l'hémisphère Sud et seulement 60 % de l'hémisphère Nord est couvert par les océans (Saur, 2012). Ainsi pour les émissions anthropiques provenant essentiellement de surfaces terrestres, il y a potentiellement un apport plus important par les rivières à la zone côtière dans l'hémisphère Nord. Pour les zones océaniques, les apports en ETMM seront principalement dus aux retombées atmosphériques tandis qu'en zone côtière l'influence des apports terrigènes sera plus importante.

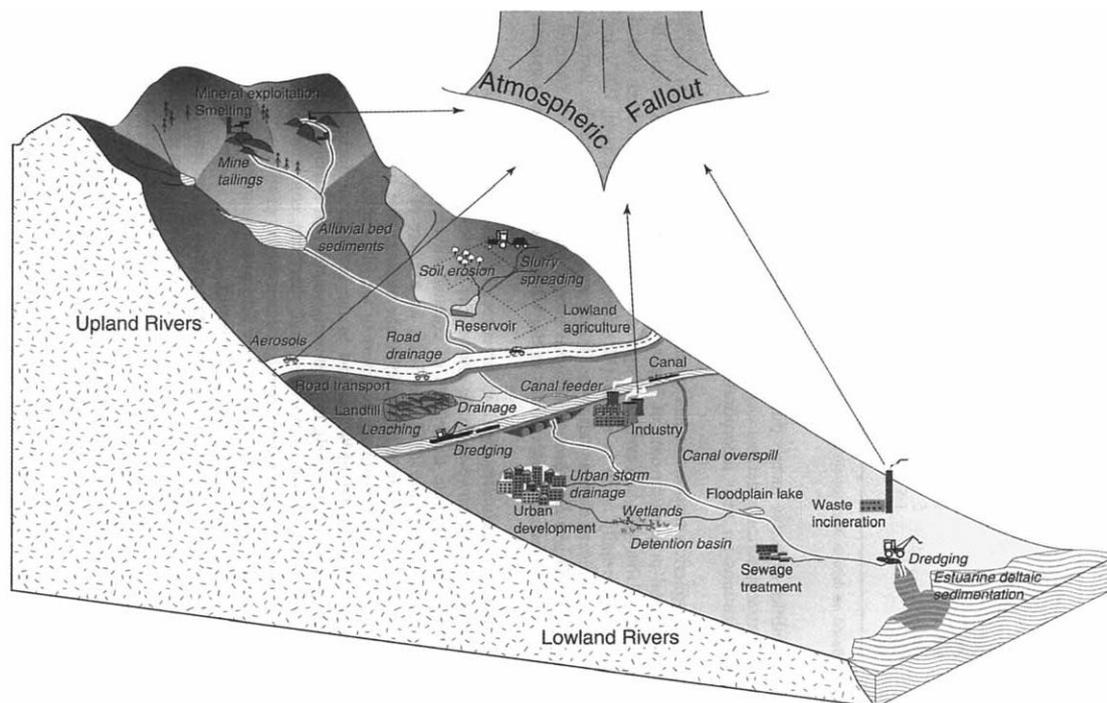


Figure I-2 : Schéma de transfert d'ETMM dans un fleuve impacté par des activités anthropiques (Foster & Charlesworth, 1996)

A l'échelle mondiale, l'export en MES, par les rivières, est inégalement réparti. Selon Mason, (2013) trois régions du monde ont des apports particulièrement élevés : l'Amazonie, l'Asie du Sud-Est et l'Asie de l'Est représentant respectivement 14, 34 et 36 % de l'apport total. Dans cette estimation, l'apport à la Méditerranée représente moins de 3 % des apports mondiaux. Les régions apportant le plus de particules sont celles ayant les plus hauts niveaux de précipitations et les rivières les plus larges.

Tableau I-1 : Apports fluviaux et atmosphériques à l'océan à l'échelle mondiale d'après (Mason, 2013)

en Gg.an <sup>-1</sup>	Apport fluviaux		Apports Atmosphériques	Apports Hydrothermaux	% Atmosphérique
	flux dissous	flux particulaires			
Cd	3,1	1,6	4,5	0,79	45
Pb	4,1	157	269	0,21	62
Cr	18	151	78	-	32
Co	7,7	30	14	4,1	24
Ni	30	141	88	-	34
Cu	60	152	41	48	14
Zn	25	412	85	131	13
As	300	75	6,0	-	2
Hg	0,20	0,40	3,4	0,20	81

Au niveau mondial, le flux d'eau est estimé à 31 629 km<sup>3</sup>.an<sup>-1</sup> et le flux de particules à 12 809 Mt.an<sup>-1</sup> (sur la base de 1 232 fleuves pour le débit et 769 pour le flux de particules). Cette estimation n'est basée que sur les fleuves de plus de 1 000 km<sup>2</sup> de bassin versant (Li et

al., 2020). Les particules en suspension dans l'eau sont le principal véhicule des ETMM vers la zone côtière (Audry et al., 2004; Coynel et al., 2007; Lučić et al., 2019; Meybeck, 2001), il apparaît qu'une évaluation des flux de MES est essentielle pour obtenir une quantification correcte des flux de contaminants métalliques à l'océan. Le Tableau I-1 montre en effet que pour une majorité de métaux, les flux particulaires sont supérieurs aux flux dissous. D'autres flux peuvent également intervenir directement comme le ruissellement direct ou via les déversoirs d'orage (Hwang et al., 2016), ou les arrivées d'eaux douces souterraines traversant le sédiment (Bakalowicz, 2005).

## I.5 Connaissances préalables sur le site d'étude

Plusieurs études ont déjà porté sur la rade de Toulon notamment à partir de la volonté de la métropole Toulon Provence Métropole (TPM) d'établir un contrat de baie qui récapitule les usages, les activités et les contraintes affectant la rade de Toulon, suivi d'un plan d'actions afin d'améliorer la qualité du milieu.

Tout d'abord, l'Eygoutier qui se jette dans la grande rade a été étudié à l'étiage et en crue (Nicolau et al., 2012). Cette étude a mis en évidence des apports importants notamment en période de crue dont les flux spécifiques se rapprochent de ceux de grands fleuves, montrant la nécessité d'étudier aussi les petits fleuves côtiers. Par ailleurs, une autre étude (Tessier et al., 2011) a porté sur les sédiments de la rade de Toulon dans le cadre du projet CARTOCHIM porté par TPM, la Marine Nationale, l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse (AERMC) et l'Université de Toulon. Celle-ci a révélé une contamination sédimentaire extrêmement forte notamment dans la petite rade en ETMM. Par exemple, Hg présente des niveaux extrêmement élevés (jusqu'à  $125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), dépassant le bruit de fond géochimique local ( $\sim 25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) par un facteur de 5000 (Tessier et al., 2011).

D'autres études ont porté sur le tributylétain (Pougnat et al., 2014), les polychlorobiphényles (Wafo et al., 2016), ou les composés aromatiques polycycliques (Guigue et al., 2017) montrant une contamination importante dans les sédiments de la petite rade de Toulon.

Par la suite, des études ont porté sur les effets de la remise en suspension de ces sédiments (Dang et al., 2014, 2015, 2020; Layglon et al., 2020). Ces études mettent en évidence la capacité du sédiment à contaminer le milieu après être remis en suspension par les actions mécaniques (dragage, hélice de bateau) ou naturelles (courants) puis à se disperser vers le large.

L'impact des ETMM a également été étudié sur les communautés benthiques (Misson et al., 2016) et les communautés planctoniques (Coclet et al., 2018, 2019, 2020; Jean et al.,

2012). Les résultats acquis montrent un fort gradient en ETMM dissous entre le Nord de la petite rade et le Sud de la grande rade qui a un effet sur la structuration des communautés bactériennes et l'ultraphytoplancton.

D'un point de vue physique, des études ont porté sur la circulation hydro-sédimentaire dans la rade de Toulon (Dufresne et al., 2018) les apports en MES du Las et de l'Eygoutier (Dufresne, 2014) ou sur les effets du courant sur la dispersion d'un contaminant dans un port (Mazoyer et al., 2020).

Il résulte de toutes les études précédentes que la rade de Toulon, étant donné sa configuration semi-fermée et les activités anthropiques qui s'y déroulent, est un bon exemple de zone côtière anthropisée dont il est intéressant de comprendre le fonctionnement global et notamment le bilan entre l'apport et l'export en ETMM. Pour se faire, il est nécessaire de compléter les études existantes par : (i) une évaluation des apports en ETMM dans le Las, (ii) une vérification/confirmation des apports en ETMM dans l'Eygoutier (à la suite des modifications apportées sur le lit de la rivière au pont de la Clue) et (iii) enfin par une évaluation des apports par les aérosols.

Ces trois évaluations à prévoir constituent les objectifs de ce travail de thèse, afin de pouvoir présenter un bilan des ETMM dans la rade de Toulon.

## I.6 Le projet METFLUX

Dans le cadre de la Directive Cadre Stratégique sur le Milieu Marin (2008/56/CE), il est prévu par les états membres d'atteindre ou de maintenir un bon état écologique des masses d'eaux, notamment côtières. Le projet METFLUX (Evaluation des flux de métaux traces en zone côtière méditerranéenne – application à la Rade de Toulon) a été déposé en 2016 auprès de l'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse dans le but de participer à cet effort d'acquisition de données sur le milieu côtier. En effet, la rade de Toulon étant soumise à de nombreuses pressions anthropiques, elle apparaît comme étant un site atelier privilégié pour évaluer les différentes sources potentielles de contamination. L'objectif du projet METFLUX est donc (1) d'identifier les différentes sources de contaminants chimiques d'une zone urbaine côtière, puis (2) d'en évaluer leurs contributions respectives (i.e. les flux), et enfin (3) d'en caractériser les processus majeurs influençant leur comportement et leur devenir en zone côtière.

Inclus dans le cadre de ce projet, l'objectif de cette thèse est donc de caractériser et d'évaluer les apports de deux des sources de contamination potentielles que sont les fleuves (Las et Eygoutier) et les dépôts atmosphériques.

## Chapitre II. Matériel et Méthodes

### II.1 : Site d'étude :

#### *II.1.1 : La rade de Toulon :*

La rade de Toulon est une baie semi fermée de 34 km<sup>2</sup> située dans le Sud-Est de la France et au Nord-Ouest de la Méditerranée. Elle est coupée en deux parties inégales par une digue de 1,4 km de long. Au nord-ouest se trouve la partie la plus enclavée, la petite rade. Celle-ci est reliée à la grande rade par une petite passe entre le nord de la digue et la Tour Royale (30 m de large et 10 m de profondeur) et un chenal de 1 km de large et 30 m de profondeur maximum entre le port de Saint-Mandrier et le sud de la digue. D'une superficie de 9,9 km<sup>2</sup> et d'une profondeur moyenne de 12 m, la petite rade contient un volume d'environ 90 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>. Le temps de séjour moyen de l'eau est variable selon les vents et est compris entre 3 et 6 jours (Duffa et al., 2011; Dufresne et al., 2018). La petite rade concentre les activités portuaires (commerce, pêche et transport), la 1<sup>ère</sup> base navale de la Marine Nationale et des activités de mytiliculture dans la baie du Lazaret. Dans la petite rade, l'apport principal d'eau douce provient du Las. Au sud-est de la digue, la grande rade d'une superficie de 24 km<sup>2</sup> (la limite extérieure étant définie entre le cap Cépet et celui de Carqueiranne), a une profondeur allant jusqu'à 50 m. Le volume de la grande rade est d'environ 759 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>. Dans la grande rade, l'apport en eau douce provient de l'Eygoutier. De plus les rejets des eaux traitées de la station d'épuration Amphora sont rejetées par un émissaire dans la grande rade en profondeur.

D'un point de vue météorologique, la région de Toulon est soumise à un climat méditerranéen, à savoir un fort ensoleillement entrecoupé de périodes pluvieuses courtes mais parfois très intenses. En moyenne, il y a 162 jours d'ensoleillement fort, 62 jours d'ensoleillement faible et 58 jours de pluie (> 1 mm). De plus, la rade de Toulon est souvent balayée par les vents. Selon Jouan et al. (2001) les vents dominants y sont le Mistral (38 %) de direction Nord-Nord-Ouest et le Vent d'Est (38 %). Le Mistral, provenant de la vallée du Rhône, est un vent sec et froid qui peut souffler en rafales. Le vent d'Est d'origine marine est plus chaud, humide et souvent orageux. Ces deux régimes de vent exercent une influence sur l'hydrodynamique de la rade de Toulon (Dufresne et al., 2014). La rade de Toulon est principalement alimentée en eau douce par le Las et l'Eygoutier dont les bassins versants représentant 72 % des bassins versants de la rade de Toulon (Figure II-2), le reste étant des zones périurbaines ou côtières sujettes au ruissellement par temps de pluie.

### *II.1.2 Le Las :*

Le Las est un petit fleuve côtier d'environ 8 km de long qui prend sa source au barrage des Dardennes sur la commune du Revest-les-eaux au nord de Toulon. Ce barrage est utilisé pour l'alimentation en eau potable de la ville de Toulon. Le barrage permet le stockage de la source des Dardennes et du Ragas, une partie est canalisée pour l'alimentation en eau potable, le reste est déversé dans le Las. Une autre source souterraine (Saint Antoine) se rejette dans le Las en aval. D'un point de vue géologique, l'environnement du Las est formé de roches carbonatées (calcaire et dolomite) formant un système karstique assez étendu autour notamment du plateau de Siou Blanc d'une surface globale de 110 km<sup>2</sup> (Baudement et al., 2017; Maurel et al., 2008). De ce fait le bassin versant du Las est difficile à estimer. On gardera la surface de 60 km<sup>2</sup> comme surface du bassin versant du Las mais son bassin d'alimentation pourrait être plus étendu (Maurel et al., 2008). Dans sa partie urbaine, une partie du Las a été couverte et canalisée dans un cadre béton sur environ 2 km. Sur la dernière partie le fond est constitué de roches calcaires et de galets.

### *II.1.3 L'Eygoutier :*

L'Eygoutier est un petit fleuve côtier d'environ 15 km de long qui prend sa source dans une zone humide sur la commune de la Crau. Son bassin versant est d'environ 70 km<sup>2</sup>. Il traverse le plan de la Garde où il est rejoint par plusieurs cours d'eau. Au niveau du pont de la Clue un tunnel construit entre 1889 et 1892, évacue le surplus d'eau vers l'anse San Peyre. A ce niveau, plusieurs modifications ont été faites. La dernière en date (septembre 2017) est un seuil fixe qui évacue toute l'eau au-delà de 2,5 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> vers le tunnel, afin de limiter le risque d'inondations en aval. Au niveau de l'autoroute, l'Eygoutier est canalisé et souterrain. Il est à nouveau à l'air libre entre la Rode et le pont de Bazeille, mais toujours canalisé. Il emprunte ensuite un tunnel et se jette dans la grande rade au niveau d'une digue des plages du Mourillon. Ce tunnel creusé en 1856 sous le fort Lamalgue servait à dévier l'Eygoutier de son lit naturel qui ensablait le port de Toulon. D'un point de vue géologique, d'après (Durozoy et al. 1974), le bassin versant de l'Eygoutier est constitué de différentes formations. La plaine de l'Eygoutier est une formation superficielle du Quaternaire (alluvions composées de cailloutis, de graviers, de sables et d'argiles surmontés de limons argileux). Certains affluents proviennent de terrains calcaires, permien ou cristallins. Au niveau des activités on retrouve une zone urbanisée à compter du pont de la Clue et des zones principalement agricoles en amont. Certains affluents

proviennent de zones forestières et traversent des zones commerciales et industrielles. Globalement 50% du bassin versant est artificialisé, 30% est cultivé ou végétalisé et 20% est couvert de forêts (selon base de données régionale d'occupation du sol du CRIGE PACA, 2014).

#### II.1.4 Les régimes hydriques et pluviométriques de la région.

Les précipitations moyennes autour de la ville de Toulon présentent une moyenne autour de 60 mm de janvier à mai, avec un minimum de précipitation en juillet et en août (<5 mm) et un maximum entre septembre et décembre (>100 mm). Ceci équivaut à une moyenne de 710 mm par an (données entre 1991 et 2021).

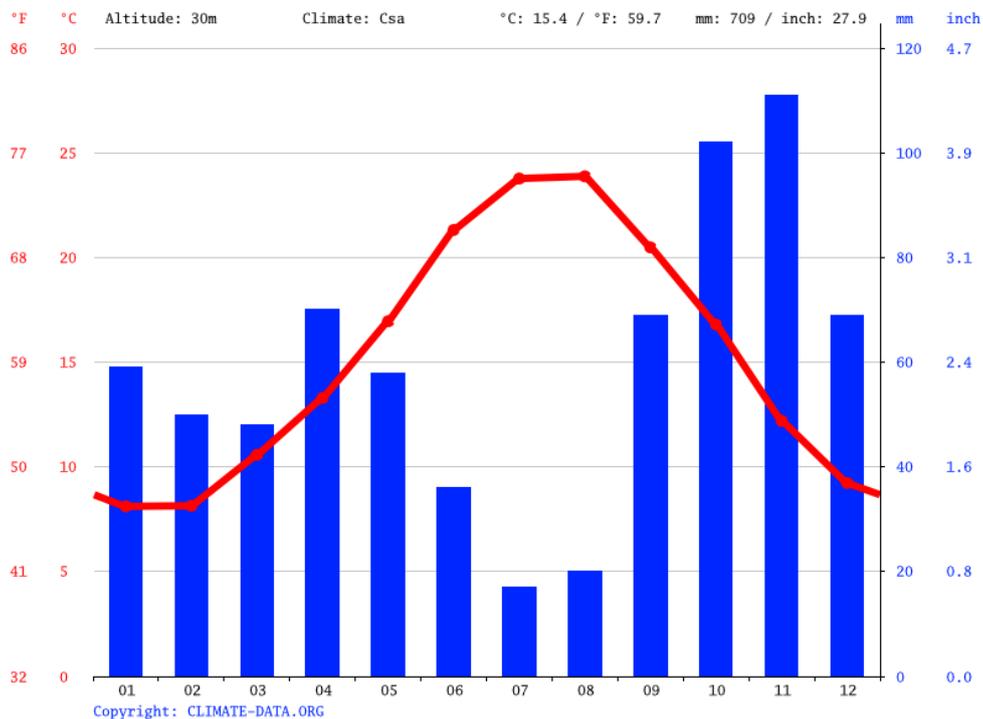


Figure II-1 : Précipitations et température moyenne de la ville de Toulon (source : site data meteo.org)

Le régime hydrique des fleuves Las et Eygoutier est un fonctionnement de type Oued. Un régime de base très faible durant toute l'année et des crues courtes et importantes après chaque précipitation. Le retour au régime de base est assez rapide, ce qui pose la question de la méthodologie de prélèvement à adopter.

## II.2 : Stratégie d'échantillonnage

Pour mesurer l'ensemble des apports par temps sec et pluvieux par les rivières et par l'atmosphère, une stratégie de prélèvements a été établie pour les prélèvements dans les deux rivières et les dépôts atmosphériques. Cette stratégie s'est déroulée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les rivières ont été échantillonnées mensuellement durant deux années complètes (entre mars 2017 et mars 2019, hors période pluvieuse, soit 24 échantillons), avec un suivi continu de différents paramètres physico-chimiques et la collecte de particules. Des pièges à particules (voir II.3.2.3) ont été installés dans les deux rivières. Dans le Las, le déploiement s'est effectué du 2 mars 2017 au 20 février 2019 et a permis de collecter 29 échantillons de particules en suspension. Dans l'Eygoutier le déploiement s'est déroulé du 12 juillet 2017 au 20 février 2019 et a permis de collecter 22 échantillons de particules en suspension. Dans un second temps, un prélèvement durant une crue représentative (10/10/2018) a été effectué pour mesurer les mêmes paramètres physico-chimiques et collecter les particules de crue. Les prélèvements de dépôts atmosphériques ont quant à eux été effectués durant une année complète (entre juillet 2019 et juillet 2020) dans les aérosols secs et humides, avec un suivi continu de différents paramètres météorologiques.

### *II.2.1 Situation des points de prélèvements*

Concernant les rivières, le but étant de définir un apport annuel, le choix du lieu de prélèvement s'est porté sur une station la plus en aval possible, facile d'accès en étiage comme en crue et permettant l'installation de pièges à particules et de sondes multi paramètres non visibles pour éviter le vandalisme. Les emplacements choisis durant la thèse de Dufresne (2014) correspondaient parfaitement à ces contraintes. De plus, il sera possible de comparer les débits et apports solides car les pièges à particules et les sondes multi paramètres utilisés seront les mêmes dans les deux études. La station de prélèvement du Las ( $43^{\circ}7'20.50''N$  ;  $5^{\circ}53'42.80''E$ ) se situe sous un pont en pierre sur la commune de Toulon (Figure II-2). Il s'agit du lieu le plus aval accessible, permettant de prendre en compte l'ensemble des apports du bassin versant. Elle se situe à 800 m de son arrivée en mer dans la zone militaire. La station de prélèvement de l'Eygoutier ( $43^{\circ}6'49.22''N$  ;  $5^{\circ}56'25.44''E$ ) se situe sous le pont de Bazeille sur la commune de Toulon (Figure II-2). Elle se situe à 870 m de son arrivée en mer sur une digue des plages du Mourillon. A partir de ce point l'Eygoutier est un tunnel, il constitue donc le lieu le plus en aval accessible. Concernant les aérosols, le but était de disposer d'un lieu sécurisé avec une alimentation électrique et représentatif des dépôts atmosphériques sur l'ensemble de la rade de Toulon. Il n'était

pas possible d'installer plusieurs dispositifs. Le choix s'est donc porté sur le site de l'Ifremer à la Seyne-sur-Mer car il est proche de la rade. Le dispositif de prélèvements est installé sur un toit ( $43^{\circ}6'25.00''N$  ;  $5^{\circ}53'4.6''E$ ) (Figure II-2).

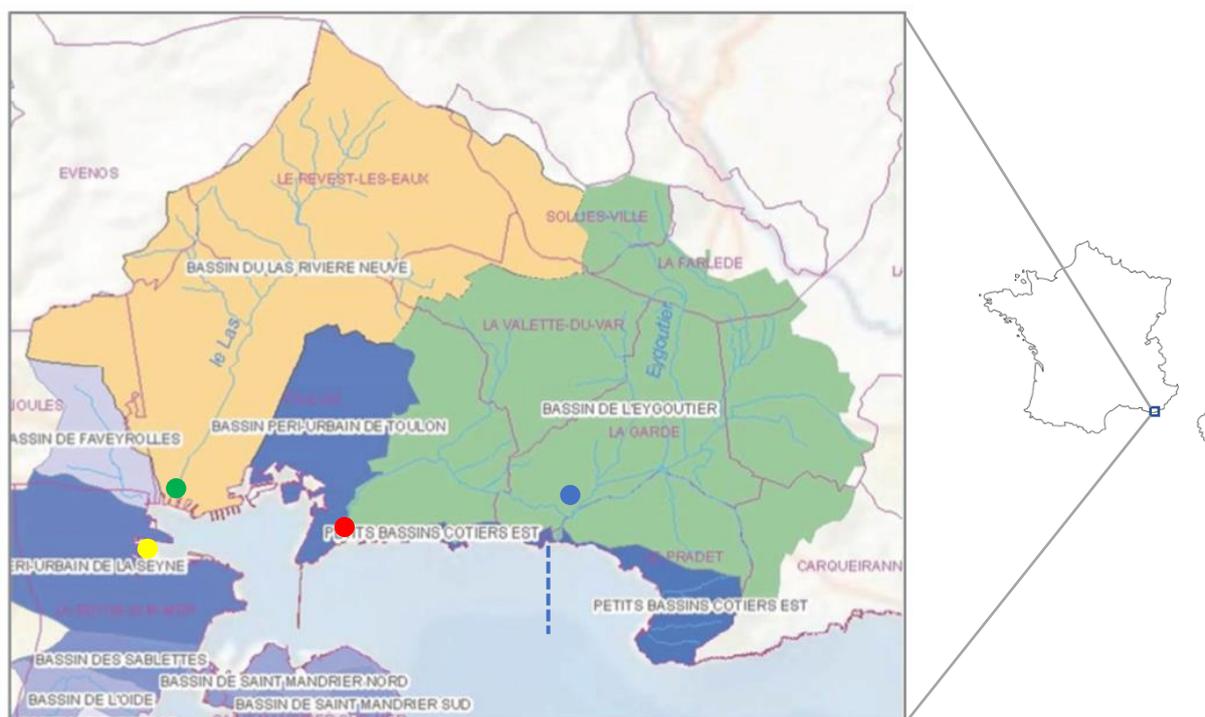


Figure II-2 Carte représentant les bassins versants et les points de prélèvements du Las (point vert), de l'Eygoutier (point rouge) et des dépôts atmosphériques (point jaune). Le point bleu représente la station d'épuration Amphora et le trait pointillé bleu matérialise l'émissaire de rejet des eaux traitées.

## II.2.2 Prélèvements dans les rivières

### II.2.2.1 Préparation du matériel de prélèvement et de filtration

Pour l'étude portant sur l'analyse des éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM), il est nécessaire de réaliser des prélèvements avec du matériel non contaminé. Des flacons en fluoropolymères (FEP) ont été utilisés (Reimann et al., 1999). Le nettoyage de ces flacons avant prélèvements consiste en une agitation pendant 24 h avec 200 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 10 % v/v (Fisher Scientific, 65 % analytical reagent grade), puis trois rinçages à l'eau ultra-pure (Millipore, mQ direct 8, 18,2 M $\Omega$ ). Les flacons sont ensuite conditionnés plein, acidifiés à 0,1 % d'acide chlorhydrique (HCl) (Carl Roth 37 %, Rotipuran supra) pour les mesures d'ETMM en période d'étiage. Pour la période de crue, un seau de 10 L en HDPE a été utilisé pour prélever l'eau des rivières. Le seau est lavé 3 fois à l'eau ultra-pure, puis un volume de 2 L d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 10 % v/v (Fisher Scientific, 65% analytical reagent grade) est versé

dans le seau fermé par un couvercle, agité de temps en temps durant une semaine puis à nouveau rincé 3 fois à l'eau ultra-pure et séché à l'air ambiant à l'abri de la poussière. Les flacons FEP sont conditionnés avec 10 % de volume contenant de l'HCl bi-distillé à 4 %. Ce conditionnement différent est fait car lors de la crue l'analyse du mercure sera réalisée sur la fraction dissoute, car la quantité de particules sera trop importante pour être négligée.

Pour cela, il fallait assurer un conditionnement du flaconnage compatible avec l'analyse du mercure dissous (acide plus propre en mercure et concentration plus élevée). Pour l'analyse du mercure total lors des période d'étiage, un flacon en verre de 40 mL préalablement calciné durant 6 h à 450 °C est utilisé. Le flacon est fermé avec un bouchon muni d'un septum en téflon. Celui-ci aura été préalablement rincé à l'eau ultra-pure puis plongé durant 48 h dans une solution d'HCl à 4 % v/v (Fisher Scientific, 37 % analytical reagent grade) puis à nouveau rincé à l'eau ultra-pure et séché à l'air ambiant. Les filtres en ligne (Sartorius, 0,2 µm) utilisés lors du prélèvement en temps de crue sont lavés en passant à l'aide d'une seringue 60mL d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) 10 % v/v, puis trois fois 60 mL d'eau ultra-pure.

#### II.2.2.2 Prélèvements des eaux

La stratégie d'échantillonnage a consisté à faire des prélèvements à la même station durant les périodes d'étiage tout au long de l'année et a ciblé une crue représentative afin de mieux caractériser ces événements souvent rapides et intenses.

##### *II.2.2.2.1 Prélèvements des eaux durant les périodes d'étiage*

A chaque prélèvement et après 3 rinçages avec l'échantillon, un volume de 4 L d'eau de rivière (flacon FEP) a été collecté manuellement. Un volume de 40 mL d'eau de rivière a également été collecté dans un flacon en verre après 5 rinçages pour l'analyse du mercure total. La mesure du mercure se fait sur la fraction totale de l'échantillon pour éviter toute contamination par un filtre considérant qu'en période d'étiage la quantité de particules est faible. Les prélèvements sont ensuite ramenés au laboratoire, filtrés et conditionnés dans la journée.

##### *II.2.2.2.2 Prélèvements ponctuels durant une crue*

Lors des crues, les débits varient très fortement et des prélèvements discrets peuvent conduire à ne pas échantillonner les apports les plus importants. Pour éviter cela, des prélève-

ments composites ont été réalisés (Figure II-3). Des prélèvements de volume égal ont été effectués toutes les 10 ou 20 min et mélangés pour ne représenter qu'un seul échantillon pour la période de 1 ou 2 h.

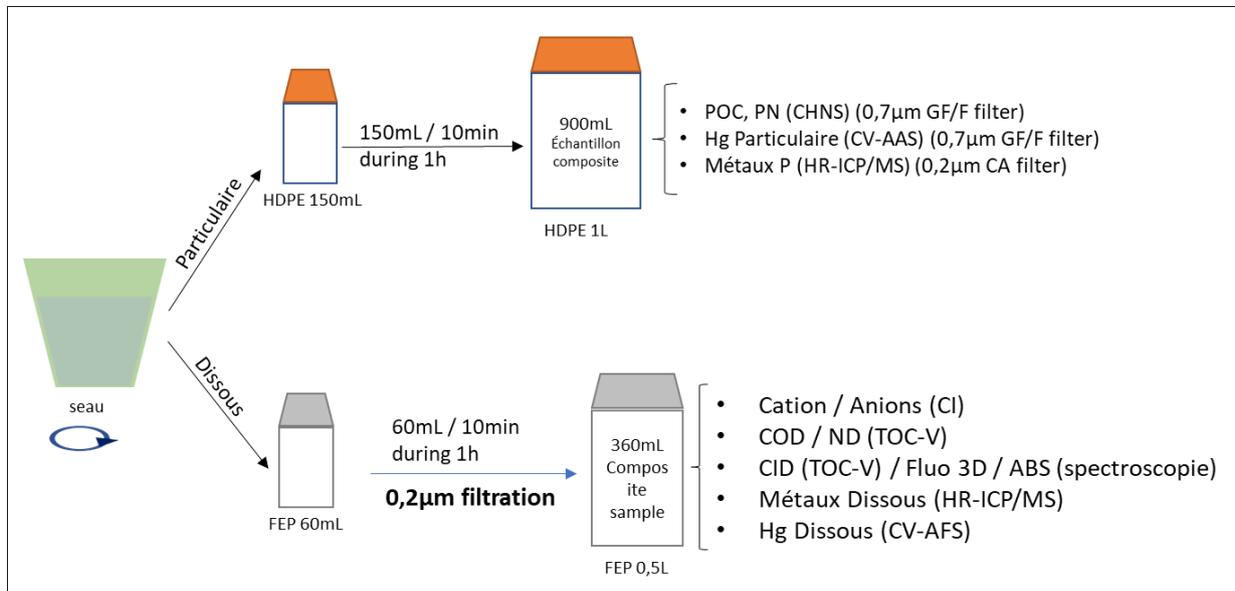


Figure II-3 : : schéma descriptif du prélèvement composite durant la crue

En premier lieu, le seau en Poly Ethylène Haute Densité (HDPE) muni d'une corde a été utilisé pour effectuer chaque prélèvement. Le contenu du seau est maintenu sous agitation mécanique pendant le prélèvement.

Pour la fraction particulaire, un aliquote de 150 mL est prélevé à l'aide d'une seringue et d'un tuyau téflon (préalablement lavés à HNO<sub>3</sub> 10 %). Pour chaque prélèvement composite, 6 × 150 mL sont collectés (toutes les 10 ou 20 min) formant finalement un échantillon mélangé de 900 mL pour chaque période de 1 ou 2 h. De même pour la fraction dissoute, un aliquote de 60 mL est prélevé à l'aide d'une seringue et d'un tuyau téflon. Cet aliquote est transféré dans un flacon FEP en le filtrant à l'aide d'un filtre en ligne en acétate de cellulose (Sartorius, 0,2 µm). Pour chaque prélèvement composite, 6 × 60 mL sont collectés (toutes les 10 ou 20 min) formant finalement un échantillon mélangé de 360 mL pour chaque période de 1 ou 2 h.

### II.2.2.3 Prélèvements de particules dans les rivières

En plus des matières en suspension (MES) collectées sur les filtres par des prélèvements ponctuels (MES<sub>GF</sub>), il a été choisi d'installer dans les deux cours d'eau un système intégratif de

prélèvements de particules. Ce système permet d'avoir un échantillon intégrant une plus grande période (de quelques jours à quelques semaines selon le régime de la rivière) et ainsi de recueillir une plus grande quantité de particules. Dans la suite de ce travail, les particules collectées par ces pièges seront notées MES<sub>TI</sub>. Ce système est composé d'un tube en inox de 1 m de long et 98 mm de diamètre et d'une épaisseur de 2 mm. A l'avant de ce tube creux est installé un cône plein percé en son centre d'un trou de 4 mm de diamètre débouchant dans le tube creux. A l'arrière du tube creux est fixé un cylindre plein percé en son centre un trou d'un diamètre de 4 mm. Cet ensemble est fixé sur une cage en inox fixée au lit de la rivière. Ainsi, l'ouverture du piège se situe à environ 14 cm du lit de la rivière. Une fois installé, le dispositif se remplit complètement d'eau. Lorsqu'une particule pénètre dans le piège et qu'elle atteint le tube creux sa vitesse chute brutalement d'un facteur 600 du fait du changement de section ce qui provoque sa chute dans le tube creux. L'eau s'écoule par l'orifice de sortie. Les particules accumulées dans le tube creux sont récupérées régulièrement selon les conditions météorologiques. Durant les périodes d'étiage, le piège peut être déployé durant plusieurs semaines. Ce temps peut être réduit à quelques jours durant les épisodes pluvieux, ceci afin d'essayer de caractériser au mieux les différences pouvant exister entre des particules de régime hydrologique différent. A chaque fin de déploiement le piège est intégralement vidé dans un flacon en polycarbonate préalablement nettoyé comme les flacons FEP, puis réinstallé dans le cours d'eau.

### *II.2.3 Suivi physico-chimique dans les rivières*

#### II.2.3.1 Mesures ponctuelles lors des prélèvements

Lors de chaque prélèvement d'eau, une mesure des paramètres physico-chimiques a été effectuée avec une sonde Hydrolab DS5. L'oxygène dissous, la conductivité spécifique (Cond.), le pH et la chlorophylle-a (Chl-a) ont été mesurés.

#### II.2.3.2 Mesures continues

Les mesures continues ont été faites pour déterminer le débit des rivières et pour mieux caractériser les apports en termes physico-chimiques.

##### *II.2.3.2.1 Détermination des débits*

Afin de déterminer le débit des rivières nous avons utilisé les courbes de tarage déterminées aux points de prélèvements préalablement utilisés par (Dufresne et al., 2014, 2020). Pour ce faire il est nécessaire de déterminer une hauteur d'eau à un pas de temps le plus petit possible.

Ceci a été réalisé en plaçant sur le support du piège à particules des capteurs de pression et température (Sensus Ultra, ReefNet Inc.) qui enregistrent ces données toutes les 10 min. Ces capteurs ont été déployés du 2 mars 2017 au 20 février 2019 dans le Las et du 12 juillet 2017 au 20 février 2019 dans l'Eygoutier.

Pour le Las, la courbe de tarage a été établie par Lamarque (2014), à partir de mesures à la fluorescéine. Cette relation relie une hauteur d'eau ( $H_{Las}$ ) en mètre au débit du Las ( $Q_{Las}$ ) en  $m^3.s^{-1}$ . La courbe est valable pour des hauteurs d'eau comprises entre 0,35 m et 1,85 m. La relation est la suivante :

$$Q_{Las} = -7,8043.H_{Las}^3 + 30,167.H_{Las}^2 - 16,512.H_{Las} + 2,4636 \quad (\text{eq.II.1})$$

Pour l'Eygoutier, la fin du parcours est un canal béton aux dimensions connues. Dans ce cas, le débit peut être calculé par la relation de Manning-Strickler précédemment utilisée par (Dufresne, 2014) avec les paramètres de rugosité et le coefficient de pente optimisés pour cette étude. La hauteur d'eau mesurée par les capteurs Sensus Ultra est utilisée pour la détermination du rayon hydraulique. La relation est la suivante :

$$Q_{Eyg} = K \times S \times R_h^{2/3} \times J^{1/2} \quad (\text{eq.II.2})$$

Avec respectivement :

- $Q_{Eyg}$  le débit de l'Eygoutier (en  $m^3.s^{-1}$ )
- $K = 60$  le coefficient de rugosité de Strickler (en  $m^{1/3}.s^{-1}$ )
- $S$  la surface mouillée (en  $m^2$ )
- $P$  le périmètre mouillé (en m)
- $R_h = \frac{S}{P}$  le rayon hydraulique (en m)
- $J = 0,00347$  le coefficient de pente en ( $m.m^{-1}$ )

Dans ces conditions la relation entre le rayon hydraulique et la hauteur d'eau est la suivante :

$$R_h = \frac{H_{Eyg} \times L}{2 \times H_{Eyg} + L}$$

Avec respectivement :

- $H_{Eyg}$  hauteur d'eau (en m)
- $L$  largeur du canal (en m)

Dans les deux cas, la mesure de hauteur d'eau (et donc du débit) est réalisée au même point que les prélèvements liquides et solides. Pour déterminer la hauteur d'eau à partir des mesures de pression, une correction par rapport à la hauteur d'installation du capteur et par rapport à la pression atmosphérique ( $P_{atm}$ ) sont nécessaires. Enfin une correction par régression linéaire a été réalisée entre les hauteurs calculées et les hauteurs mesurées réellement sur le terrain lors des prélèvements. En effet, la position du capteur sur la cage était différente selon les rivières (à 4 cm du fond sur l'Eygoutier et à 20 cm du fond sur le Las). La pression atmosphérique (rapportée au niveau de la mer) quotidienne provient de la base de données Météo France. Les données sont issues de la station La Mitre à Toulon de mars 2017 à octobre 2018 puis de la station de Cap Cépet de novembre 2018 à février 2019. Ces données sont complétées ponctuellement lorsque manquantes par celles fournies par le site internet Infoclimat.fr et la station de Toulon – Le Baou. Enfin une correction par régression linéaire entre les hauteurs d'eau relevées sur le limnimètre au Las et à l'Eygoutier lors des prélèvements et les hauteurs d'eau calculées par le capteur de pression a été effectuée. La relation entre la pression mesurée et la hauteur est donc donnée par les équations suivantes :

Pour le Las :

$$H_{Las} = 1,096 \times \frac{(P_{mes} - P_{atm} + Cor_h)}{100} + 0,0416 \quad (\text{eq.II.3})$$

Pour l'Eygoutier :

$$H_{Eyg} = 0,986 \times \frac{(P_{mes} - P_{atm} + Cor_h)}{100} + 0,0372 \quad (\text{eq.II.4})$$

Avec respectivement :

$H_{Las}$  et  $H_{Eyg}$  hauteur d'eau dans le Las et l'Eygoutier en m

$P_{mes}$  pression mesurée (à pas de temps de 10 min) en mbar

$P_{atm}$  pression atmosphérique quotidienne en mbar

$Cor_h$  correction de hauteur de position du capteur en cm (20 pour le Las et 4 pour Eygoutier)

La mesure en continu de la hauteur d'eau par les capteurs Sensus Ultra a permis d'acquérir une série temporelle du débit et de la température sur le Las de 24 mois et sur l'Eygoutier de 19 mois. Le seuil de coupure entre l'étiage et la crue a été fixé selon Dufresne (2014) à  $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour

le Las et de  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'Eygoutier. Cette série est complétée par deux autres paramètres, la conductivité spécifique et la turbidité.

#### II.2.3.2.2 Déterminations des paramètres physico-chimiques

La conductivité spécifique permet de caractériser la concentration totale en sels dissous ceci afin de détecter un éventuel changement de nature de l'apport liquide. La turbidité d'un liquide est définie comme la teneur en matières qui le troublent. Dans le cas d'une rivière, ce sont les matières en suspension (MES) qui en sont la cause. La mesure de la turbidité est donc utilisée dans ce travail comme un proxy des MES.

Une sonde multi-paramètres YSI 600-OMS-V2 a été installée entre le 20 décembre 2017 et le 20 février 2019 respectivement dans le Las et l'Eygoutier. Ce type de sonde permet l'enregistrement de la pression, la température, la conductivité et la turbidité (capteur YSI 6136). Les données sont enregistrées à un pas de temps de 10 min. Les données sont récupérées à chaque maintenance (tous les 15 jours environ). A chaque fois les capteurs sont nettoyés (pour éviter tout dépôt de biofilm). Les capteurs de conductivité et de turbidité sont recalibrés en laboratoire tous les 6 mois.

Les données de pression et température des sondes YSI ont été intégrées à la série de données des capteurs Sensus Ultra pour la détermination du débit.

Avant l'utilisation des données de turbidité, un traitement a été effectué pour éliminer des mesures anormales dues par exemple au passage d'une particule grossière ou le recouvrement temporaire du capteur. Ce traitement a été adapté à partir de la démarche de Dufresne (2014). La méthodologie est la suivante : si une donnée de turbidité possède un écart (en valeur absolue) supérieur à 100 NTU entre la valeur précédente et la valeur suivante, cette valeur est remplacée par la moyenne entre la valeur précédente et la valeur suivante, soit l'équation suivante :

$$\text{Si } |turbidité(t) - turbidité(t-1)| > 100 \text{ et } |turbidité(t+1) - turbidité(t)| > 100 \\ \text{alors } turbidité(t) = \frac{turbidité(t-1) + turbidité(t+1)}{2} \quad (\text{eq.II.5})$$

Ensuite, il a été nécessaire de déterminer une relation spécifique entre la turbidité et les MES pour chaque couple (capteur de turbidité – rivière). Pour cela, l'ensemble des données de  $MES_{GF}$  (obtenues par filtration durant les périodes d'étiages et lors de la crue enregistrée) ont été associées aux mesures de turbidité faites au même moment. On obtient ainsi une relation

linéaire entre la turbidité et les MES à haute fréquence ( $MES_{HF}$ ) valable pour les turbidités supérieures à 1 NTU.

Les relations obtenues sont les suivantes pour le Las et pour l'Eygoutier avec  $MES_{HF}$  exprimé en  $mg.L^{-1}$  et Turbidité en NTU.

$$MES_{HF\ Las} = 1,245 \times Turbidité \quad R^2 = 0,978 \quad \text{si Turbidité} > 1 \quad (\text{eq.II.6})$$

$$MES_{HF\ Eyg} = 1,317 \times Turbidité \quad R^2 = 0,986 \quad \text{si Turbidité} > 1 \quad (\text{eq.II.7})$$

Pour le Las cette relation s'applique à 25 % du jeu de données et 32 % pour l'Eygoutier.

Durant certaines périodes d'étiages, la sonde était parfois hors d'eau ou des valeurs de turbidité inférieures à 1, négatives ou indéterminées (« nd ») ont été observées. Dans ce cas, la relation précédente n'est pas applicable et la moyenne des valeurs de MES durant l'étiage est appliquée quelle que soit la turbidité. Donc cela correspond à  $MES_{HF\ Las} = 1,13 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $MES_{HF\ Eyg} = 4,89 \text{ mg.L}^{-1}$ . Pour le Las cette approximation s'applique à 69 % du jeu de données et 54 % pour l'Eygoutier. Même si cela représente une approximation sur un large jeu de données cela porte sur la période durant laquelle le flux de particules est le plus faible. Enfin, pour les périodes de crues durant lesquelles des valeurs de turbidité inférieures à 1, négatives ou indéterminées (« nd ») ont été observées, une relation entre la concentration en MES (en  $mg.L^{-1}$ ) et le débit (en  $m^3.s^{-1}$ ) a été déterminée :

$$MES_{HF\ Las} = 7,595 \times Q_{Las} \quad R^2 = 0,814 \quad \text{si } Q_{Las} > 1 \text{ et Turbidité} < 1 \text{ ou nd} \quad (\text{eq.II.8})$$

$$MES_{HF\ Eyg} = 1,361 \times Q_{Eyg} \quad R^2 = 0,819 \quad \text{si } Q_{Eyg} > 1 \text{ et Turbidité} < 1 \text{ ou nd} \quad (\text{eq.II.9})$$

Cette situation se rencontre dans 6 % du jeu de données pour le Las et 14 % sur l'Eygoutier.

Dans ces conditions, il a été possible de reconstituer un jeu complet de données de débit et de concentration en MES sur l'ensemble de la période étudiée et à chaque pas de temps. Ceci servira de base à la détermination des flux d'ETMM.

#### II.2.4 Prélèvement des dépôts atmosphériques

Afin d'obtenir le bilan des sources d'ETMM à la rade par les dépôts atmosphériques secs et humides, un suivi a été réalisé de juillet 2019 à juillet 2020.

#### II.2.4.1 Préparation du flaconnage

De même que pour les prélèvements dans les rivières, un protocole de nettoyage des flacons de prélèvements est nécessaire pour éviter toute contamination en ETMM. Pour ce faire, avant chaque prélèvement, un entonnoir en HDPE (ouverture de 27 cm de diamètre) destiné à la collecte des eaux de pluie et un seau de 20 L en HDPE (diamètre de 27 cm) destiné à la collecte des dépôts secs sont lavés 3 fois à l'eau ultra-pure, puis un volume de 2 L d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 10 % v/v (Fisher Scientific, 65% analytical reagent grade) est versé dans le seau fermé par un couvercle, agité de temps en temps durant une semaine puis à nouveau rincé 3 fois à l'eau ultra-pure et séché à l'air ambiant à l'abri de la poussière. Les flacons en perfluoroalkoxy (PFA) 5 L et FEP 2 L utilisés respectivement pour la collecte de l'eau de pluie et la collecte des dépôts secs solubilisés sont préalablement lavés 3 fois à l'eau ultra-pure, puis un volume de respectivement 500 mL et 200 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 10 % v/v (Fisher Scientific, 65% analytical reagent grade) est ajouté. Les flacons sont agités durant 24 h puis rincés 3 fois à l'eau ultra-pure avant d'être séchés à l'air ambiant à l'abri de la poussière. Une fois propre et sec le flacon PFA, l'entonnoir et le seau sont installés dans le dispositif de collecte.

#### II.2.4.2 Dispositif de collecte des dépôts humides et secs

Le dispositif initial est destiné à la collecte des dépôts humides (eau de pluie). Il dispose d'un couvercle qui s'ouvre dès que de l'eau est détectée sur un capteur chauffant. Il reste ouvert le temps que dure la pluie. L'eau est collectée par l'entonnoir en HDPE de diamètre 27 cm qui débouche dans le flacon PFA de 5 L disposé dans une enceinte fermée à l'abri de la lumière et de la poussière. Ce dispositif a été adapté afin de permettre la collecte des dépôts secs. Le seau de 20 L en HDPE (pour les dépôts secs) et un couvercle ont été fixés sur le mécanisme d'ouverture et fermeture du couvercle du collecteur d'eau de pluie. Le montage a été fait de telle sorte que (1) en cas de pluie, le seau est couvert et l'entonnoir est ouvert, (2) hors pluie, le seau de 20 L est ouvert et l'entonnoir est couvert (figure 2).

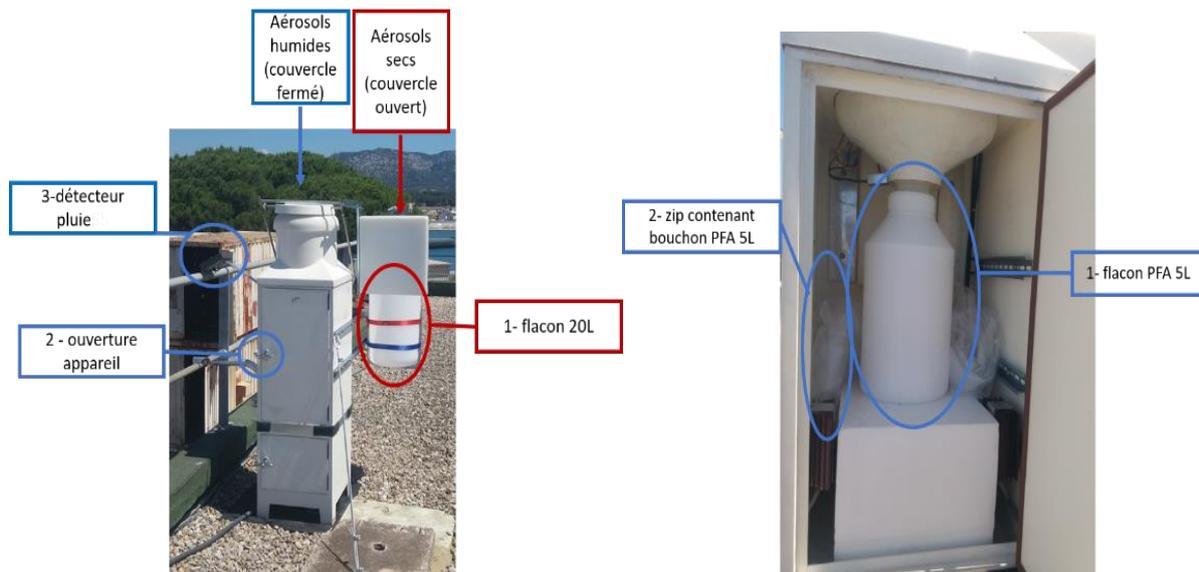


Figure II-4 : dispositif de collecte des dépôts humides et secs

Les dépôts humides (eau de pluie) sont collectés après chaque évènement pluvieux. La capacité de prélèvement du flacon PFA étant de 5 L et compte tenu du diamètre de l'entonnoir, il est possible de collecter jusqu'à 87 mm de pluie. Ce seuil a été dépassé lors d'un seul évènement pluvieux (du 17 au 24 octobre 2019). Lorsque des pluies faibles (inférieures à 5 mm) ont eu lieu elles peuvent être conservées pour être mélangées à la pluie suivante dans la limite d'une semaine. Durant les longues périodes sans pluie ou avec des pluies inférieures à 5 mm, il a été constaté une évaporation. Dans ce cas, les particules provenant des pluies sont récupérées en ajoutant un volume d'eau ultra-pure. Sur la période de juillet 2019 à juillet 2020, 21 évènements pluvieux ont été échantillonnés avec des intensités très variables, entre 0,6 mm et plus de 87 mm. Les dépôts secs sont collectés sur des périodes de 1 à 2 mois pour être sûr de récupérer suffisamment de matériel pour faire les différentes analyses prévues. Ainsi de juillet 2019 à juillet 2020, 8 échantillons ont été récupérés. Ces échantillons correspondent à l'ensemble des particules déposées par gravité dans le seau de 20 L ouvert hors période pluvieuse. De retour au laboratoire, afin de pouvoir étudier ces particules, 1,5 L d'eau ultra-pure est ajouté dans le seau de 20 L puis il est agité de temps en temps durant 30 minutes. Cette action a pour but de solubiliser la fraction solubilisable des éléments adsorbés sur les particules et de mettre en suspension les particules pour transvaser le tout dans un flacon FEP de 2 L.

#### II.2.4.2 Données météorologiques

Dans le but de remettre dans leur contexte météorologique les mesures effectuées, des données météorologiques telles que le cumul de précipitation, l'intensité du vent et sa direction, la température de l'air ont été récupérées sur des stations météo situées dans les alentours. La température de l'air, la direction du vent et sa vitesse moyenne ont été acquises auprès de météo France, station de Cap Cépet à Saint Mandrier sur Mer. Les données de précipitations ont été déduites des volumes d'eau prélevés après chaque précipitation.

### II.3 Traitement des échantillons

Le même protocole de filtration et conditionnement a été appliqué pour les échantillons liquides de rivière durant l'étiage et ceux issus des dépôts atmosphériques (eau de pluie et aérosols secs solubilisés). La figure 3 en donne un résumé. Les échantillons liquides de rivière durant la crue, quant à eux, ont été filtrés sur place pour séparer la fraction dissoute du particulaire. Pour ces derniers, seul le conditionnement indiqué dans la section suivante (II.4.1) sera donc appliqué. Une différence de traitement entre les échantillons de rivière durant l'étiage (filtration 0,7  $\mu\text{m}$ ) et la crue (filtration 0,2  $\mu\text{m}$ ) existe donc pour les analyses de DOC, DIC et DN. Des tests (non présentés) ont montré que la différence n'étant pas significative, ce biais ne risquait pas d'entraîner une mauvaise interprétation des résultats. De même, une différence existe sur la collecte des échantillons de rivières pour l'analyse du mercure total. Durant la période d'étiage aucune filtration n'a été faite car pour cet élément cette étape représente toujours un risque de contamination. Dans ce cas le mercure total est assimilé au mercure dissous. Lors de la crue la teneur en particules étant élevée le risque de contamination est limité, et donc dans ce cas l'échantillon est filtré.

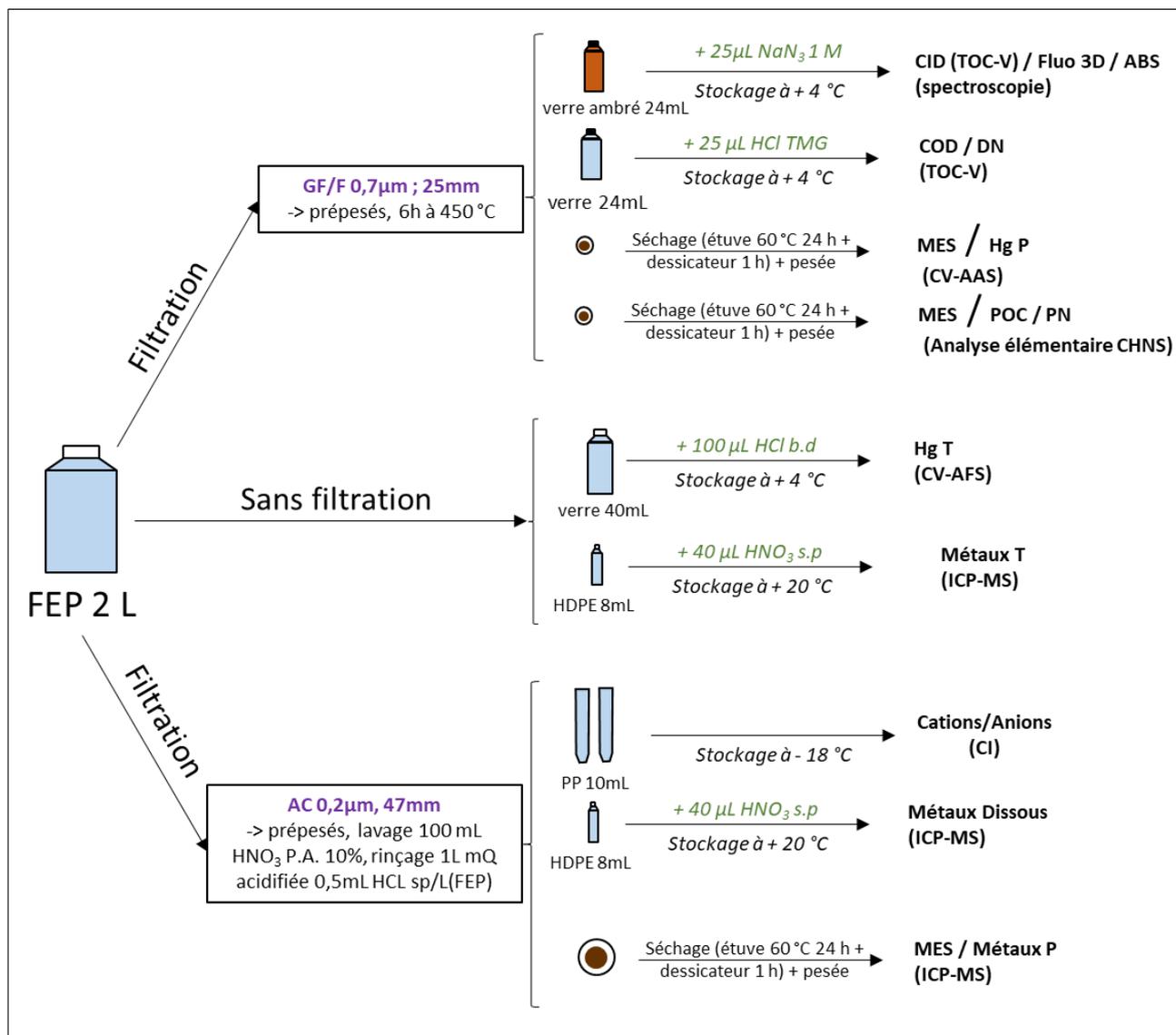


Figure II-5 : Schéma du protocole de traitement des échantillons aqueux hors crue

### II.3.1 Filtration des échantillons

#### II.3.1.1 Matière organique dissoute et particulaire, Mercure particulaire

Le matériel de filtration en verre, les tubes en verre (Wheaton) et les filtres en fibres de verre (Whatman GFF 25 mm, 0,7 µm de porosité) ont été calcinés au four à 450 °C pendant 6 h. Ce traitement permet d'éliminer toutes traces de matière organique et de mercure éventuellement présentes dans les matériaux. Les filtres sont ensuite pesés et stockés dans des boîtes Petrislides (Millipore).

La filtration s'effectue à partir des bouteilles FEP 2 L utilisées pour le prélèvement. La bouteille est bien agitée avant chaque filtration afin de conserver au mieux l'homogénéité de l'échantillon.

Un aliquote de volume connu est filtré sur le dispositif en verre équipé d'un filtre GFF. Le filtrat est collecté dans un premier tube en verre (Wheaton, 24 mL équipé d'un septum en téflon) pour l'analyse du carbone organique dissous (COD) et de l'azote dissous (ND) est conditionné par l'ajout de 25  $\mu\text{L}$  d' $\text{HCl}$  (Carl Roth 37 %, Rotipuran supra). Un second tube dédié à l'analyse du carbone inorganique dissous (CID), de la spectroscopie UV et de la fluorescence 3D est conditionné par l'ajout de 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaN}_3$  1  $\text{mol.L}^{-1}$  (Aldrich > 99 %). Les flacons sont ensuite conservés à 4 °C et à l'abri de la lumière, avant analyse. Le système de filtration en verre est rincé 2 fois à l'eau ultra-pure pour récupérer les particules éventuellement restées sur les parois de l'entonnoir de filtration. Le filtre GFF est ensuite mis à sécher durant 24 h à l'étuve à 60 °C, avant pesée pour la détermination des matières en suspension ( $\text{MES}_{\text{GF}}$ ) et stockage dans une boîte Petrislide (Millipore), avant analyse du carbone et de l'azote particulaire. Un second aliquote du même échantillon est filtré sur le même dispositif en verre équipé d'un autre filtre GFF. Traité de la même manière, il servira à l'analyse du mercure particulaire.

### II.3.1.2 Métaux traces et éléments majeurs

Le matériel de filtration en polycarbonate (Sartorius, par pression d'azote) est nettoyé à l'acide ( $\text{HNO}_3$  10 % v :v fisher scientific pour analyses) et rincé comme les flacons (II.3.2.1). Les filtres en acétate de cellulose (Sartorius, 47 mm, 0,2  $\mu\text{m}$ ) préalablement séchés et pesés, sont installés dans le set de filtration. 100 mL d' $\text{HNO}_3$  10 % puis 1 L d'eau ultra-pure acidifiée à  $\text{HCl}$  (0,5 % final) sont passés pour laver le filtre afin de limiter le relargage de métaux. La filtration s'effectue ensuite à partir des flacons FEP 2 L. La bouteille est bien agitée (afin de conserver au mieux l'homogénéité de l'échantillon) avant chaque filtration. Un aliquote de volume connu est filtré sur le dispositif. Plusieurs tubes sont ensuite utilisés pour collecter des sous fractions. 2 tubes en PP (Polypropylène) de 10 mL rincés 1 fois avec le filtrat servent à l'analyse des anions et cations. Ils sont stockés au congélateur (-20 °C) avant analyse. Un tube en HDPE de 8 mL, préalablement lavé et rincé 3 fois avec le filtrat servira à l'analyse des ETMM. Il est conditionné avec 40  $\mu\text{L}$  d' $\text{HNO}_3$  (Carl Roth, Rotipuran supra, 69 %) puis stocké à température ambiante avant analyse. Les filtres sont placés dans des boîtes Petrislides (Millipore), séchés à l'étuve à 60 °C puis pesés pour la quantification des MES et stockés avant minéralisation et analyse.

### II.3.2 *Echantillons liquides non filtrés*

Une fraction de la bouteille FEP 2 L d'échantillon est utilisée pour collecter un échantillon non filtré pour l'analyse des ETMM. Un tube en HDPE de 8 mL est rincé 3 fois avec l'échantillon

brut servira à l'analyse des ETMM non filtrés. Il est conditionné avec 40  $\mu\text{L}$  d' $\text{HNO}_3$  (Carl Roth, Rotipuran supra, 69 %) puis stocké à température ambiante avant analyse. Pour l'analyse du mercure total, un tube en verre (Brooks, 40 mL, septum téflon) préalablement lavé est rincé 5 fois avec l'échantillon brut, rempli puis conditionné avec 100  $\mu\text{L}$  d' $\text{HCl}$  bi-distillé.

### *II.3.3 Traitement des échantillons particulaires (extraction, lyophilisation, minéralisation)*

#### II.3.3.1 Extraction des particules des pièges

Les particules piégées par le piège à particule (MES<sub>PI</sub>) sont traitées de la manière suivante : une fois transférées du piège vers le bidon en polycarbonate, les particules sont laissées à décanter durant 24 h puis l'eau surnageante est éliminée lentement par l'intermédiaire du robinet situé à 2 cm du fond du bidon en polycarbonate. Lorsque le volume est réduit au minimum, le reste est transféré dans un flacon HDPE de 150 mL, les particules sont de nouveau laissées 24 h à décanter, puis l'eau surnageante est retirée. Le flacon est ensuite placé au congélateur à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Le flacon est ensuite placé au lyophilisateur afin de déshydrater totalement les particules. Le lyophilisat est ensuite tamisé à 2 mm sur tamis nylon. Le lyophilisat est séparé en deux parties. La première est conservée brute afin de réaliser une analyse granulométrique. La seconde est broyée manuellement au mortier aussi finement que possible pour réaliser des analyses de carbone, azote et métaux traces.

#### II.3.3.2 Minéralisation des échantillons particulaires

Afin de pouvoir effectuer les analyses d'ETMM sur des fractions solides, une étape de minéralisation est nécessaire. Celle-ci est réalisée par une attaque semi-totale à l'eau régale (mélange  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  3 v/1 v) assistée par micro-ondes. Une masse exacte de particules (environ 100 mg) ou un filtre en acétate de cellulose contenant des MES est placé dans un tube téflon de 15 mL. Un volume de 7,5 mL d' $\text{HCl}$  (Carl Roth, Rotipuran supra 37 %) est ajouté, le tube est fermé pour laisser agir 12 h. Ensuite 2,5 mL d' $\text{HNO}_3$  (Carl Roth, Rotipuran supra 69 %) est ajouté. Le tube est placé dans le rotor du minéralisateur micro-ondes. Le rotor peut contenir jusqu'à 15 tubes et plonge dans un mélange d'eau ultra-pure acidifiée avec 5 mL d' $\text{HNO}_3$ . Ce réacteur est mis sous pression initiale d'azote (entre 30 et 35 bars). Le programme de minéralisation consiste à atteindre une température de  $240\text{ }^\circ\text{C}$  en 20 min, de maintenir cette température durant 20 min, puis de stopper la puissance fournie pour un retour à pression et température ambiante. Selon les échantillons et leur nombre, la pression d'azote augmente à une valeur comprise entre

60 et 80 bars durant le maintien à 240 °C. Puis, le mélange d'eau régale est transféré dans un tube LDPE (Polyéthylène basse densité) 30 mL puis complété à l'eau ultra-pure jusqu'à un volume de 25 mL. Ce minéralisat est conservé à température ambiante jusqu'à l'analyse par HR ICP-MS. Afin de vérifier la procédure de minéralisation deux sédiments certifiés (PACS-2, NRC-CNRC et LGC6187) ainsi qu'un blanc acide ont subi le même protocole de minéralisation.

## II.4 Analyses :

### *II.4.1 Carbone et Azote*

#### II.4.1.1 Carbone organique dissous (COD) et Azote dissous (ND)

L'analyse du carbone organique dissous et de l'azote dissous se fait de manière simultanée avec un analyseur élémentaire Shimadzu TOC-V couplé à un passeur d'échantillons ASI-V et un détecteur dédié à l'azote TNM-1. Le principe de l'analyse est une oxydation catalytique à haute température permettant la transformation de tout le carbone présent dans l'échantillon en CO<sub>2</sub> et tout l'azote présent en NO. 100 µL d'échantillon, préalablement acidifié et dégazé pour s'affranchir de la fraction inorganique du carbone, est introduit dans le four chauffé à 720 °C. Le four est composé d'un tube en quartz contenant un catalyseur fait de billes d'alumine recouvertes de platine. Une couche d'1 cm de fibres céramique est placée au sommet du catalyseur. La combustion se déroule sous flux d'oxygène. Le CO<sub>2</sub> est alors détecté par infra-rouge, sa quantité est proportionnelle à la quantité de carbone de l'échantillon. Afin de déterminer cette concentration une calibration est effectuée avec de l'hydrogénophtalate de potassium entre 0,5 et 10 mg<sub>C</sub>.L<sup>-1</sup>. Le NO est mis en contact avec de l'ozone, ce qui produit du NO<sub>2</sub> chimiluminescent excité. L'énergie lumineuse (650-900 nm) détectée lors du retour à un état stable du NO<sub>2</sub> est proportionnelle à la quantité d'azote dans l'échantillon (Walsh, 1989). Afin de déterminer cette concentration, une calibration est effectuée avec de l'EDTA entre 0,05 et 5 mg<sub>N</sub>.L<sup>-1</sup>. Les analyses sont effectuées en triplicats avec écart type inférieur à 2 %. Des blancs à l'eau ultra-pure et des eaux de référence certifiés (SUPER-05, eau de lac et DWNSVW-15, eau de pluie provenant d'Environnement et Changement Climatique Canada) sont régulièrement passés au cours de l'analyse.

#### II.4.1.2 Carbone organique particulaire (COP) et Azote particulaire (NP)

L'analyse du carbone organique particulaire et de l'azote particulaire se fait simultanément avec un analyseur élémentaire Flash 2000 NC Soil Analyseur (Thermo Scientific). Avant analyse, les filtres GF/F ont été placés dans des nacelles en céramiques et traités sous vapeur d'acide chlorhydrique pendant 4h dans un dessiccateur en verre afin d'éliminer la fraction inorganique du carbone. Les filtres sont ensuite placés sous une hotte aspirante durant 3h et dans une étuve à 60°C durant une nuit (Lorrain et al., 2003). Pour les MES issues des pièges à particules, un aliquot de 100 mg est placé dans une nacelle en céramique et traité par ajout successif d'HCl 6 M sur une plaque chauffante à 75 °C jusqu'à arrêt d'un dégagement de CO<sub>2</sub>. Les échantillons ainsi traités (filtres ou MES du piège à particules) sont placés dans des capsules en étain. Le principe de l'analyse est une oxydation catalytique à une température de 930 °C sous flux d'hélium. Les matières carbonées sont transformées en CO<sub>2</sub> et celles azotées en NO<sub>2</sub>. Le flux contenant ces gaz est séparé sur une colonne chromatographique et les éléments détectés par un catharomètre. Pour la calibration des aliquots de sol certifié (Soil Reference Material ; COP 2.29 %<sub>C</sub> et NP 0.21 %<sub>N</sub>) sont utilisés pour réaliser une gamme entre 10 et 1100 µg<sub>C</sub> et 1 à 100 µg<sub>N</sub>. Le sol certifié est ensuite utilisé au cours de l'analyse tous les 10 échantillons pour vérifier une éventuelle dérive. Dans la suite les concentrations en carbone organique particulaire et en azote particulaire notés COP<sup>W</sup> et NP<sup>W</sup> feront référence à sa quantité par unité de volume exprimée en mg.L<sup>-1</sup>, alors que les teneurs en COP et NP feront référence à sa quantité par unité de masse de MES exprimée en mg.g<sup>-1</sup>.

#### II.4.2 Éléments majeurs

Les ions majeurs dans les eaux de rivières et de pluie ont été mesurés par deux techniques différentes au LASEM (Laboratoire d'Analyses, de Surveillance et d'Expertise de la Marine) de Toulon. Les anions (fluorures, chlorures, nitrates, phosphates et sulfates) ont été analysés par un appareil de marque METROHM. Les cations (sodium, magnésium, potassium et calcium) ont été analysés par ICP-MS de marque Thermo Electron Scientific. Les gammes étalons, limites de quantification et de détection sont données dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Gamme étalon, limites de détection et de quantification des ions majeurs (données LASEM 2021)

IONS	Concentrations en mg.L <sup>-1</sup>		
	Gamme étalon	Limite de détection	Limite de quantification
Chlorures	1,0 à 12,5	0,40	1,0
Nitrates	0,4 à 5	0,15	0,40
Sulfates	1,0 à 12,5	0,40	1,0
Sodium	1 à 20	0,340	1
Magnésium	1 à 20	0,340	1
Potassium	1 à 20	0,340	1
Calcium	1 à 20	0,340	1

### II.4.3 Éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM)

Les ETMM dissous ( $D_{TM}$ ) et particulaires ( $P_{TM}$ ) (Al, As, cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) ont été mesurés par spectrométrie de masse haute résolution couplée à un plasma inductif (HR ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Allemagne). Les échantillons ont été préparés dans des tubes en polypropylène (Sarstedt). Les eaux douces (rivières, eaux de pluie, fraction soluble des aérosols particulaires) ont été analysées non diluées avec une acidification à 2 % v/v d' $HNO_3$  alors que les MES et particules des pièges minéralisés ont été diluées (5 à 10 fois). L'Indium (115) a été utilisé comme étalon interne. Le contrôle de la qualité des mesures a été vérifié par l'analyse des concentrations dans une eau de rivière de référence pour les ETMM (SLRS-5, NRC, Canada) et par un sédiment certifié de rivière (LGC-6187, LGC Standards >SARL).

Dans la suite la concentration en  $P_{TM}$  fera référence à sa quantité par unité de volume exprimée en  $\mu g.L^{-1}$ , alors que la teneur en  $P_{TM}$  fera référence à sa quantité par unité de masse de MES exprimée en  $mg.g^{-1}$ .

### II.4.4 Mercure (Hg)

#### II.4.4.1 Mercure total dissous (THg)

Pour l'analyse du mercure total dissous (THg), un volume connu d'échantillon (entre 5 et 40 mL) est oxydé en  $Hg^{2+}$  labile avec une solution de monochlorure de brome ( $BrCl$ ). Après oxydation, l'échantillon est réduit avec un excès de solution de chlorure stanneux ( $SnCl_2$ ) pour convertir le  $Hg^{2+}$  en  $Hg_0$ . Le Hg élémentaire est purgé de la solution avec de l'argon sans Hg et collecté sur un piège à or par amalgamation. Puis, le  $Hg_0$  est désorbé thermiquement de ce piège dans un

courant d'argon qui transporte la vapeur de  $Hg_0$  dans la cellule d'un spectromètre de fluorescence atomique (Patel-Sorrentino et al., 2011). La méthode est calibrée par une solution contenant  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de Hg entre 0 et 40 pg de Hg. La méthode est validée par la mesure d'un échantillon certifié (ORMS-5, NRC-CNRC, Canada) dont la valeur certifiée est  $26,2 \pm 1,3 \text{ pg.g}^{-1}$ .

#### II.4.4.2 Mercure particulaire ( $Hg_p$ )

L'analyse du mercure particulaire ( $Hg_p$ ) a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique avec l'analyseur de mercure AMA-254 (ALTEC). Les filtres (GF/F,  $0,7 \mu\text{m}$ , 25 mm, Wathman) sont découpés en petits morceaux de sorte de rentrer dans la nacelle de nickel qui est ensuite placée dans le four à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  sous flux d'oxygène. Le mercure est alors volatilisé et s'amalgame sur un piège en or avant d'être désorbé thermiquement, puis mesuré par spectrométrie d'absorption atomique à la longueur d'ondes de  $253,65 \text{ nm}$ . La limite de détection de la méthode est de  $0,007 \mu\text{g.g}^{-1}$ . La méthode est validée par la mesure d'un échantillon certifié (MESS-3, ECCC, Canada) dont la valeur certifiée est  $0,091 \pm 0,009 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

## II.5 Calculs des paramètres utilisés

### II.5.1 Apports dissous et particulaires par les rivières

Pour la fraction dissoute le calcul de l'apport est défini comme suit :

$$DL_{TM} = \sum_{i=1}^n (V_i \times D_{TM,i} \times 10^{-3}) \quad (\text{éq. II.10})$$

Avec,  $i$  le numéro de l'observation (prélèvement ponctuel),  $DL_{TM}$  l'apport dissous en ETMM (en g) durant l'observation  $I$  à  $n$ ,  $D_{TM,i}$  est la concentration dissoute en ETMM lors de l'observation  $i$  (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ),  $V_i$  est le volume d'eau (en  $\text{m}^3$ ) de rivière écoulee entre l'observation  $i$  et  $i+1$ .

Deux conditions de calcul de l'apport en ETMM ont été distinguées. Durant l'étiage (débit inférieur à  $0,5 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  pour le Las et de  $1 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  pour l'Eygoutier)  $D_{TM,i}$  est attribuée pour la période entre l'observation  $i$  et l'observation  $i+1$ . Pour les périodes de crues (débit supérieur à  $0,5 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  pour le Las et de  $1 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  pour l'Eygoutier)  $D_{TM,i}$  a été établi par une relation entre le flux dissous instantané  $DF_i$  et le débit instantané  $Q_i$  durant la campagne d'échantillonnage en crue du 10/10/2018. Pour les 9 ETMM étudiés le coefficient  $R^2$  de cette relation variait entre

0,86 pour le zinc et 0,98 pour l'arsenic. Dans ces conditions cette valeur estimée a été considérée comme pertinente pour calculer les apports durant toutes les crues pour lesquelles le débit a été mesuré.

Pour la fraction particulaire, le calcul de l'apport a été effectué comme ceci :

$$PL_{TM} = \sum_{i=1}^n (MES_{Masse,i} \times P_{TM,i} \times 10^{-6}) \quad (\text{éq. II.11})$$

Avec  $i$  le numéro de l'observation (durée d'un prélèvement de particules avec le piège),  $PL_{TM}$  l'apport particulaire en ETMM (en g) durant l'observation  $I$  à  $n$ ,  $MES_{Masse,i}$  la masse de Matière en Suspension ( $MES_{HF}$ ) (en g) apportées par la rivière durant l'observation  $i$  et  $P_{TM,i}$  la teneur particulaire moyenne en ETMM (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dans les particules du piège ( $MES_{TI}$ ) durant l'observation  $i$ .

### II.5.2 Apports dissous et particulaires des aérosols

Le calcul des fractions dissoutes et particulaires diffère pour les apports d'aérosols humides ou secs.

Dans les aérosols humides les calculs s'effectuent comme suit :

Pour la fraction dissoute l'eau de pluie, le calcul de l'apport est défini comme suit :

$$DL_{TM}^{WET} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i \times D_{TM,i}}{S} \times 10^{-6} \right) \quad (\text{éq. II.12})$$

Avec,  $i$  le numéro de l'observation (prélèvement après chaque pluie),  $DL_{TM}^{WET}$  l'apport dissous en ETMM (en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) durant l'observation  $I$  à  $n$ ,  $D_{TM,i}$  est la concentration dissoute en ETMM lors de l'observation  $i$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V_i$  est le volume d'eau (en L) de pluie collectée dans l'entonnoir de surface  $S$  (en  $\text{m}^2$ ) entre l'observation  $i$  et  $i+1$ .

Pour la fraction particulaire de l'eau de pluie, le calcul de l'apport est défini comme suit :

$$PL_{TM}^{WET} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i \times P_{TM,i}}{S} \times 10^{-6} \right) \quad (\text{éq. II.13})$$

Avec,  $i$  le numéro de l'observation (prélèvement après chaque pluie),  $DL_{TM}^{WET}$  l'apport particulaire en ETMM (en  $g.m^{-2}$ ) durant l'observation  $l$  à  $n$ ,  $P_{TM,i}$  est la concentration particulaire en ETMM lors de l'observation  $i$  (en  $\mu g.L^{-1}$ ),  $V_i$  est le volume d'eau (en L) de pluie collectée dans l'entonnoir de surface  $S$  (en  $m^2$ ) entre l'observation  $i$  et  $i+1$ .

Dans les aérosols secs les calculs s'effectuent comme suit :

Pour la fraction dissoute (c'est-à-dire solubilisable), le calcul de l'apport est défini comme suit :

$$DL_{TM}^{DRY} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i \times D_{TM,i}}{S} \times 10^{-6} \right) \quad (\text{éq. II.14})$$

Avec,  $i$  le numéro de l'observation (prélèvement des dépôts secs),  $DL_{TM}^{DRY}$  l'apport solubilisable en ETMM (en  $g.m^{-2}$ ) durant l'observation  $l$  à  $n$ ,  $D_{TM,i}$  est la concentration dissoute en ETMM lors de l'observation  $i$  (en  $\mu g.L^{-1}$ ),  $V_i$  est le volume d'eau ultra-pure (en L) ajouté pour solubiliser les particules déposées par temps sec dans le seau de surface  $S$  (en  $m^2$ ) entre l'observation  $i$  et  $i+1$ .

Pour la fraction particulaire du dépôt sec, le calcul de l'apport est défini comme suit :

$$PL_{TM}^{DRY} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i \times P_{TM,i}}{S} \times 10^{-6} \right) \quad (\text{éq. II.15})$$

Avec,  $i$  le numéro de l'observation (prélèvement des dépôts secs),  $PL_{TM}^{DRY}$  l'apport particulaire en ETMM (en  $g.m^{-2}$ ) durant l'observation  $l$  à  $n$ ,  $P_{TM,i}$  est la concentration particulaire en ETMM lors de l'observation  $i$  (en  $\mu g.L^{-1}$ ),  $V_i$  est le volume d'eau ultra-pure (en L) ajouté pour solubiliser les particules déposées par temps sec dans le seau de surface  $S$  (en  $m^2$ ) entre l'observation  $i$  et  $i+1$ .

### II.5.3 Facteur d'enrichissement (EF)

Pour faire la distinction entre les apports naturels et anthropiques en ETMM, des calculs d'enrichissement ont été effectués. Pour ce faire, l'aluminium a été utilisé comme élément de normalisation et la concentration en élément d'intérêt dans la partie supérieure de la croûte terrestre (UCC) proposée par (Rudnick and Gao 2014).

$$EF_{TM,i} = \frac{\frac{P_{TM,i}}{P_{Al,i}}}{\frac{P_{TM,UCC}}{P_{Al,UCC}}} \quad (\text{éq. II.16})$$

Avec,  $P_{TM,i}$  la teneur particulaire en élément TM dans les MES lors de l'observation  $i$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $P_{Al,i}$  la teneur en aluminium particulaire dans les MES lors de l'observation  $i$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $P_{TM,UCC}$  et  $P_{Al,UCC}$  les teneurs en élément TM et aluminium respectivement dans la partie supérieure de la croûte terrestre (Rudnick & Gao, 2014). La classification de Sutherland (2000) a été utilisée pour comparer les différents degrés d'enrichissement.  $EF < 2$  : déficit ou faible enrichissement ;  $2 < EF < 5$  : enrichissement modéré ;  $5 < EF < 20$  : enrichissement significatif ;  $20 < EF < 40$  : enrichissement très important ;  $40 < EF$  : enrichissement extrêmement fort. Dans la suite de ce travail les enrichissements ont été calculés pour les périodes d'étiage ( $EF_{\text{crue}}$ ) et de crue ( $EF_{\text{étiage}}$ ).

#### II.5.4 Coefficient de distribution ( $K_D$ )

Afin d'étudier la répartition des métaux entre la phase dissoute et particulaire, un coefficient de distribution ( $K_D$ ) a été calculé selon la formule suivante :

$$K_{D_{TM,i}} = \frac{P_{TM,i}}{D_{TM,i} \times 10^{-3}} \quad (\text{éq. II.17})$$

Avec  $i$  le numéro de l'observation (prélèvement ponctuel),  $K_{D_{TM,i}}$  le coefficient de distribution de l'élément TM, (en  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $P_{TM,i}$  la teneur particulaire en élément TM (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dans les matières en suspension collectées ponctuellement sur les filtres ( $\text{MES}_{\text{GF}}$ ) et  $D_{TM,i}$  la concentration dissoute en élément TM (en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Pour chaque élément trace, un  $\log K_D$  optimisé durant la période de crue et celle d'étiage a été calculé à partir des  $P_{TM,i}$  et des  $D_{TM,i}$  disponibles à l'aide d'Excel Solver.

#### II.5.5 Indice METOX

A partir des données de quantités de métaux apportés par an (voir II.6.1), il est proposé de calculer l'indice METOX (MEtaux TOXiques totaux) qui permet d'avoir une valeur globale pour l'ensemble des ETMM étudiés et de comparer les résultats obtenus aux rejets connus en utilisant cet indice. L'indice METOX a été développé par les agences de l'eau pour déterminer les redevances financières des industries selon les rejets. Concrètement il s'agit d'appliquer des coefficients au flux de 8 polluants majeurs en tenant compte de leur dangerosité (coefficient de

50 pour Cd et Hg, 10 pour As et Pb, 5 pour Ni et Cu, 1 pour Cr et Zn). L'indice METOX est la somme de ces flux pondérés. Il peut ainsi permettre de comparer les rejets entre eux et notamment ceux des stations d'épuration. Il est admis qu'un habitant rejette chaque jour 0.23 g de METOX. Il ne représente cependant pas un indice global de pollution dans la mesure où il ne tient compte que d'un nombre réduit de polluants et ne considère pas leur spéciation ni leur biodisponibilité. Cet indice est proche de l'indice de charge polluante (PLI) utilisé par différents auteurs (Mandour et al., 2021; Ogbeibu et al., 2014) dans le sens où il utilise plusieurs ETMM dans sa définition

## II.6 Tests statistiques :

### *II.6.1 Test de Grubbs :*

Sur les différentes séries de données, un test de normalité a été effectué (test de Shapiro-Wilk). La plupart des séries de données (65 %) présentent une distribution normale. Afin d'éliminer les valeurs extrêmes des séries de données, le test de Grubbs a été appliqué en considérant que toutes les séries de données étaient de type « distribution normale ». En effet il a été préféré d'appliquer le même test pour éliminer les valeurs aberrantes dans chaque groupe de données. Par exemple pour les métaux particuliers, le test de Grubbs a été appliqué pour les séries de données par groupe : les  $P_{TM}$  dans les SPM durant l'étiage, les  $P_{TM}$  dans les SPM durant les périodes de crues, les  $P_{TM}$  dans les TRAP durant l'étiage, les crues et les périodes « mixed » de façon séparée. Les groupes de données ainsi constitués ne présentant plus de valeurs aberrantes, un test de Mann-Whitney peut être appliqué.

### *II.6.2 Test de Mann-Whitney :*

Le test de Mann-Whitney est utilisé pour vérifier si 2 jeux de données sont égaux ou différents. Pour cela il faut des sets de données dépourvus de valeurs aberrantes (voir test de Grubbs préalable), ce test non paramétrique présente l'avantage de pouvoir être utilisé sur des jeux de données dont la distribution n'est pas « normale », ce qui est le cas dans nos données de paramètres environnementaux.

## Chapitre III. Apports des rivières

### III.1 Les apports du Las

La base de données qui va être exploitée est constituée de 24 prélèvements discrets, 10 prélèvements composites durant un épisode pluvieux et 29 prélèvements de particules de pièges. Parmi les prélèvements ponctuels, 19 prélèvements discrets correspondent au régime de base (débit  $< 1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). 5 prélèvements discrets et les 10 prélèvements composites correspondent au régime de crue (débit  $> 1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les pièges à particules ont été installés pour des périodes variant de 3 à 41 jours selon les conditions météorologiques, mais il n'a pas été possible de les installer et désinstaller en respectant le seuil choisi pour différencier le régime de base et celui de crue. En conséquence, les particules ont été attribuées au régime de base ou de crue *a posteriori* selon les critères suivants : (i) régime de base si le volume en régime de crue est inférieur à 10% du volume total de la période, (ii) régime de crue si le volume en régime de crue est supérieur à 90% du volume total de la période, (iii) régime intermédiaire si le volume en régime de crue est compris entre 10 et 90 % du volume total de la période. En utilisant cette méthode, le régime de base regroupe 12 périodes, le régime de crue, 5 périodes et le régime intermédiaire 15 périodes.

#### III.1.1 Les données hydrologiques

##### III.1.1.1 Le débit et les précipitations

Le débit du Las a été suivi durant 2 années (3 mars 2017 au 20 février 2019). Le calcul a été effectué selon la méthodologie décrite au paragraphe II.2.3.2.1 (Figure III-1). La variabilité du débit observé est très importante puisque les valeurs vont de  $0.01 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $29 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $0.82 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs correspondent parfaitement aux résultats présentés par (Dufresne, 2014). Le régime hydrique observé correspond au type oued typiquement Méditerranéen.

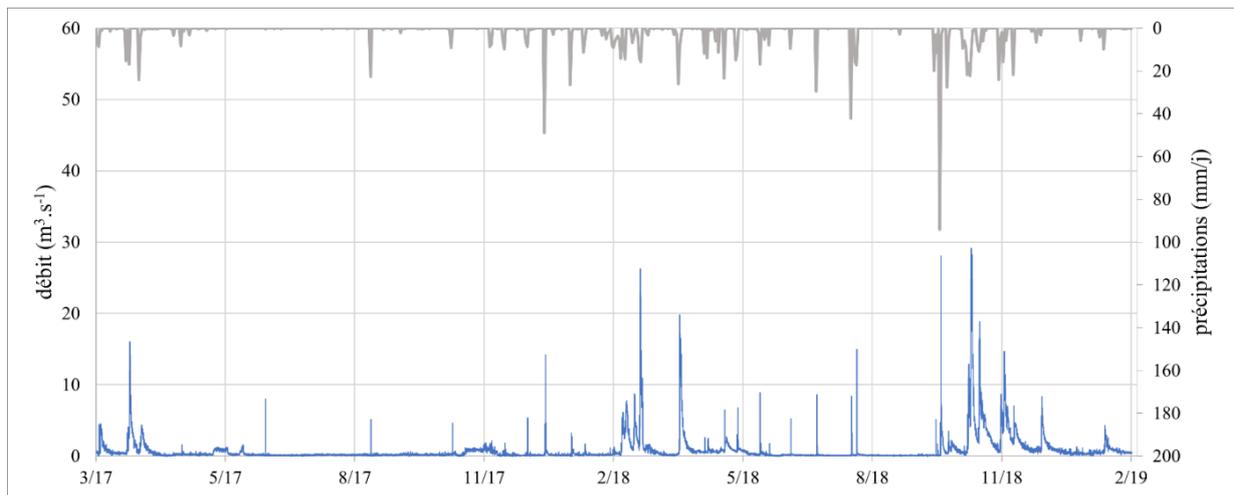


Figure III-1 : Evolution temporelle du débit du Las (bleu) et des précipitations (gris) entre mars 2017 et mars 2019

Le débit observé montre que les périodes de hautes eaux sont concentrées sur des périodes courtes (février à mai et octobre à décembre), mais on observe également des variabilités interannuelles. En 2017 par exemple les pluies durant la période d'octobre à décembre ont été très faibles comparé à celles de 2018. La Figure III-1 : Evolution temporelle du débit du Las (bleu) et des précipitations (gris) entre mars 2017 et mars 2019 montre que l'augmentation du débit est liée aux précipitations. Mais la relation entre le débit et les précipitations reste variable car elle dépend également d'autres paramètres comme le rechargement préalable des nappes, la durée de sécheresse avant pluie ou la répartition des pluies sur le bassin versant. Il est à noter également que le Las est principalement alimenté par le barrage des Dardennes. Il peut arriver que des lâchers d'eau aient lieu en dehors des périodes de précipitations (Dufresne et al., 2020) comme en juin 2017, ce qui induit un débit de crue bien qu'il n'y ait pas de précipitations. Le volume total d'eau apporté sur les deux ans est de 51 millions de  $m^3$ , soit un volume 26 millions de  $m^3$  par an. Cette valeur est presque deux fois inférieure aux valeurs indiquées par Dufresne (2014). De la même manière que dans les travaux de Dufresne (2014) nous considérerons le Las en crue quand son débit dépasse  $1 m^3.s^{-1}$ . Dans ces conditions, le volume apporté en période de crue représente 69 % du volume total alors que Dufresne (2014) a trouvé que l'apport en crue représentait 85% de l'apport total. Ces différences annuelles sont en partie dues aux précipitations. En effet une pluviométrie de 990 mm/an a été observée durant les travaux de Dufresne (2014) contre 580 mm/an durant nos travaux, selon les données Météo France (station de la Mitre, Toulon).

### III.1.1.2 Les paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques sont importants pour une analyse pertinente des résultats de métaux ou de matière organique. Dans le Tableau III-1, les valeurs trouvées sont présentées en distinguant celles acquises lors des prélèvements ponctuels (*ponctuel*) de celles mesurées en continu (*continu*). Les valeurs sont également séparées entre celles durant l'étiage et celles en période de crue. La comparaison des mesures ponctuelles par rapport aux mesures continues sont cohérentes. On note cependant une plus grande variabilité sur les mesures en continu ce qui est normal car cela concerne un nombre de données bien supérieur. On note par exemple des valeurs de conductivité jusqu'à 6.6 mS.cm<sup>-1</sup>, ce qui n'est pas du tout habituel pour une rivière naturelle et qui doit probablement venir d'un rejet ponctuel à proximité du point de mesure. Ceci est confirmé par des observations de Dufresne (2014) mentionnant ce type de rejets. Cependant leur nombre limité n'affecte pas les moyennes observées de conductivité. On observe toujours une diminution de la conductivité lors des périodes de crues correspondant à une dilution de l'eau de rivière par la pluie.

Tableau III-1 : Paramètres physico-chimiques (matières en suspension, débit, température, conductivité spécifique, oxygène dissous et chlorophylle-a) dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des prélèvements ponctuels et durant les mesures continues en période d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

Paramètre	MES mg.L <sup>-1</sup>	Débit m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	Temp. °C	Cond. mS.cm <sup>-1</sup>	Oxygène mg.L <sup>-1</sup>	Oxygène %	pH	Chl-a µg.L <sup>-1</sup>	
Las étiage <i>ponctuel</i>	□ moyenne	1,1	0,27	16	0,55	9,6	98	8,2	0,7
	□ sd	0,9	0,23	3,1	0,06	1,2	11	0,1	0,2
	* min - max	0,3 - 3,4	0,07 - 0,87	12 - 21	0,2 - 0,9	8,1 - 12,1	85 - 124	7,9 - 9,7	0,3 - 0,9
Las crue <i>ponctuel</i>	□ moyenne	38	5,4	17	0,35	9,1	94	7,9	1,8
	□ sd	48	4,8	1,9	0,15	0,6	3	0,2	1,3
	* min - max	0,6 - 160	1,1 - 21	13 - 19	0,1 - 0,5	8,6 - 10,9	92 - 104	7,7 - 8,4	0,5 - 4,4
Las étiage <i>continu</i>	□ moyenne	2,8	0,31	16	0,53	-	-	-	-
	□ sd	6,0	0,25	3,7	0,14	-	-	-	-
	* min - max	1,1 - 260	0,01 - 1,0	5,8 - 26	0,10 - 6,6	-	-	-	-
Las crue <i>continu</i>	□ moyenne	18	3,4	14	0,41	-	-	-	-
	□ sd	23	3,7	1,9	0,06	-	-	-	-
	* min - max	1,4 - 450	1,0 - 29	5,7 - 24	0,05 - 1,4	-	-	-	-

Aussi pour les MES et le débit, la variation des moyennes entre étiage et crue est moins marquée si on regarde le jeu de données continues par rapport au jeu de données ponctuelles. Les mesures de température ne montrent pas de grande variabilité en fonction du type de régime ou de mesures. L'oxygène, le pH et la chlorophylle-a n'ont été mesurées que lors des mesures ponctuelles (Tableau III-1). Mis à part une valeur aberrante, les valeurs de pH sont comprises

dans l'intervalle de pH des eaux de rivières naturelles (Sigg et al., 1992). L'oxygène présente des valeurs semblables à celle mesurées dans d'autres rivières de même nature (Villeneuve et al., 2006).

### III.1.1.3 Les matières en suspension (MES)

Pour calculer la quantité de matières en suspension (MES), la relation décrite au paragraphe II.2.3.2 est utilisée. Elle permet de calculer l'apport particulaire du Las.

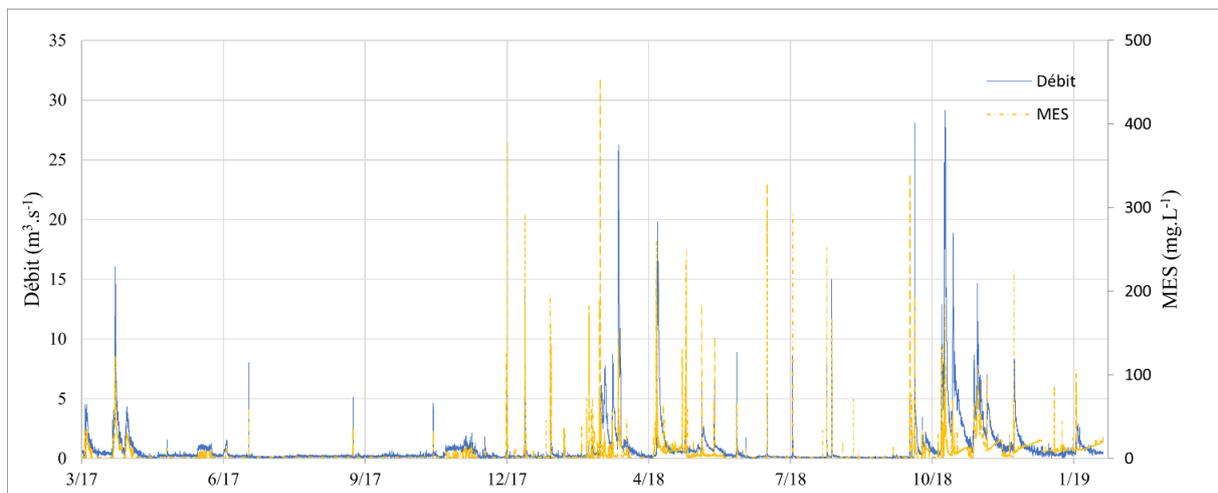


Figure III-2 : Evolution temporelle du débit du Las (bleu) et des MES (tirets jaune) entre mars 2017 et mars 2019

Les valeurs de MES sont à l'étiage de  $2.8 \text{ mg.L}^{-1}$  ce qui est proche de la valeur indiquée par Dufresne (2014), mesurée à  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Lors des périodes de crue, la valeur moyenne est de  $18 \text{ mg.L}^{-1}$ , mais peut atteindre  $460 \text{ mg.L}^{-1}$  alors que Dufresne (2014) reporte des valeurs jusqu'à  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les valeurs citées dans le Tableau III-2 de débit et MES durant les prélèvements ponctuels sont différentes de celles durant les mesures continues. Cependant elles représentent seulement les valeurs échantillonnées et il est donc normal qu'elles soient différentes de celles regroupant l'ensemble des valeurs estimées sur la totalité de l'étude. La Figure III-2 présente l'évolution conjointe du débit et de la concentration en MES. On peut noter que l'augmentation de la charge particulaire est fortement liée à l'augmentation du débit, cependant il n'existe pas de corrélation claire entre les deux paramètres. En effet, l'augmentation des deux paramètres ne se fait pas de manière proportionnelle. L'ensemble des données de débit et MES mesurées permet d'estimer l'apport en particules par le Las. Durant la totalité de l'étude le Las a apporté 1030 tonnes de MES, soit 520 tonnes de MES par an à comparer aux 1040 tonnes par an rapporté par Dufresne, (2014). L'apport solide durant la crue représente 93 % de l'apport total, ce qui est cohérent avec les 85 % cité par Dufresne, (2014). Cependant on observe de grandes

disparités selon les années principalement dues à la variabilité des précipitations. La période d'étude du Las a été découpée en deux périodes : (P1) de mars 2017 à mars 2018 et (P2) de mars 2018 à mars 2019. La première période a été marquée par une pluviométrie deux fois inférieure à la période 2, comme présenté dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Conditions hydrologiques durant les deux années d'études du Las.

	mars 2017 à mars 2018 (période 1)		mars 2018 à mars 2019 (période 2)	
	étiage	crue	étiage	crue
volume ( $\times 10^6 \text{ m}^3$ )	8,1	4,9	7,9	30
MES ( $\times 10^6 \text{ g}$ )	15	185	54	777
précipitations (mm)		356		785

Cette différence en termes de pluviométrie entraîne une grande variation des apports en temps de crue entre les deux périodes. En effet l'apport liquide durant la crue est 6 fois plus important durant la période 2 et l'apport solide est 4 fois plus important. Au contraire en condition d'étiage, le volume d'eau apporté est similaire mais la quantité de MES est trois fois supérieure en période 2 par rapport à la période 1 (Tableau III-2). Ces valeurs semblent cohérentes avec celles observées par Dufresne (2014), car pour une pluviométrie de 990 mm, l'apport total liquide était de 54 millions de  $\text{m}^3$  et l'apport total solide était de 1040 tonnes.an<sup>-1</sup>.

### III.1.2 Le carbone et l'azote dissous et particulaire

#### III.1.2.1 les concentrations

Le Tableau III-3 présente les concentrations moyennes en carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) ainsi qu'en azote dissous (ND), organique dissous (NOD = ND-[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]-[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]-[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]) et particulaire (NP) durant les périodes d'étiage et de crue. A noter que le terme COP<sup>W</sup> désigne la quantité de carbone organique particulaire provenant des MES rapporté au volume d'eau alors que COP désigne la quantité de carbone organique dans les MES rapporté à leur masse, *i.e* teneur. Il en est de même pour les termes NP<sup>W</sup> et NP concernant l'azote. Les concentrations en COD présentent une augmentation d'un facteur 3 entre les périodes d'étiage et les périodes de crue. En revanche l'azote dissous subit une diminution d'environ 30 %. La concentration en NOD a été calculé par différence entre la concentration en ND et la concen-

tration en nitrates, l'ammonium et les nitrites pouvant être négligés dans ce type d'environnement (Fang & Chen, 2021; Galloway et al., 2003). La concentration en NOD reste stable entre les conditions d'étiage et de crue. Dans ces conditions, le ratio  $\frac{COD}{NOD}$  passe d'une valeur moyenne de 4 durant l'étiage à une valeur de 13 en crue, indiquant un changement de nature de la matière organique transportée.

*Tableau III-3 : Carbone organique dissous et particulaire, azote dissous, azote organique dissous et azote particulaire dans les Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des périodes d'étiage et de crue. "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes*

	Carbone organique				Azote			
	Dissous		Particulaire		Dissous		Particulaire	
	COD mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	COP <sup>w</sup> mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	COP <sup>w</sup> mg <sub>C</sub> .g <sup>-1</sup>	ND mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	NOD mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	ND <sup>w</sup> mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	ND mg <sub>N</sub> .g <sup>-1</sup>	
Las étiage	α moyenne	1,1	0,14	180	1,7	0,25	0,02	29
	α sd	0,3	0,07	82	0,4	0,30	0,01	15
	* min - max	0,7 - 4,0	0,07 - 0,47	40 - 360	0,7 - 2,4	0,02 - 1,1	0,01 - 0,05	6,9 - 64
Las crue	α moyenne	3,3	2,9	85	1,3	0,26	0,23	9,0
	α sd	2,1	4,3	41	0,5	0,21	0,31	5,9
	* min - max	0,8 - 6,8	0,1 - 14,9	17 - 170	0,7 - 2,4	0,02 - 0,82	0,01 - 1,08	2,6 - 28

La teneur en carbone organique particulaire (COP) dans les MES subit en moyenne une diminution par 2 entre les périodes d'été à celles de crue, alors que l'azote particulaire subit en moyenne une diminution par 3. L'augmentation de la concentration en  $COP^W$  et  $NP^W$  dans l'eau est due à l'augmentation importante de la concentration en MES lors du passage de l'été à la crue (Tableau III-3). Ainsi la fraction de COP ( $\frac{COP^W}{COD+COP^W}$ ) augmente de 12 % durant la période d'été à 47 % durant la période de crue. Le ratio  $\frac{COP}{NP}$  varie entre 6 en période d'été à 9 en période de crue.

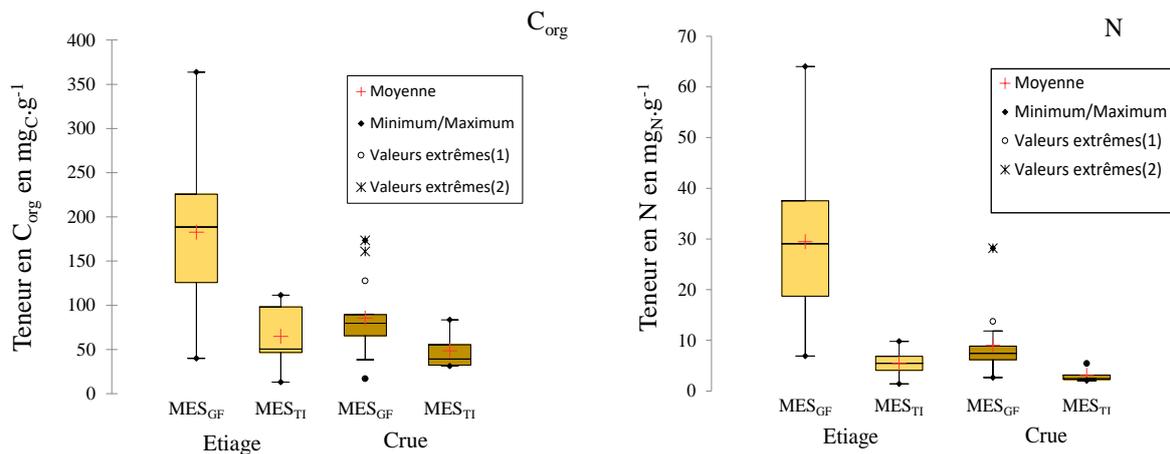


Figure III-3 : Comparaison entre le carbone organique particulaire et azote particulaire dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des périodes de d'été et de crue dans les MES collectées ponctuellement ( $MES_{GF}$ ) et dans les MES collectées dans les pièges à particules ( $MES_{TI}$ ).

La comparaison des teneurs en carbone organique et en azote dans les matières en suspension issus de deux systèmes de prélèvements est présentée dans la Figure III-3. Selon le test de Mann-Whitney ( $p < 0.05$ ) les teneurs en COP et NP dans les matières en suspension issues des prélèvements ponctuels ( $MES_{GF}$ ) sont différentes lors des deux régimes hydrologiques alors que celles issues des prélèvements en continu ( $MES_{TI}$ ) sont similaires. Il est également noté que les prélèvements ponctuels présentent une variabilité plus importante que les prélèvements continus. Ceci correspond aux résultats trouvés par d'autres auteurs (Masson et al., 2018). Ceci semble logique dans la mesure où le prélèvement en continu permet d'intégrer les variations de teneur en COP et NP sur l'ensemble d'une période quand les prélèvements ponctuels ne sont le reflet que d'un instant. Cependant la répartition des prélèvements ponctuels ayant été faite sur différentes saisons, on aurait pu s'attendre à une valeur moyenne similaire ce qui n'est claire-

ment pas le cas (Figure III-3). Pour faciliter le calcul des apports les teneurs en  $C_{org}$  et N trouvées dans les  $MES_{TI}$  seront appliquées aux MES à la période correspondante sans distinction entre les débits de crue et d'étiage, car le test de Mann-Whitney les estime similaires.

### III.1.2.2 les apports et la variabilité interannuelle

Le calcul de l'apport en carbone organique et en azote (Figure III-4) a été effectué comme indiqué au paragraphe II.5.1. L'apport en carbone organique se fait principalement via la fraction dissoute (à plus de 80 % durant l'étiage et la crue). Pour les deux périodes, l'apport en carbone organique durant l'étiage est du même ordre de grandeur, ce qui est cohérent car le volume apporté est similaire (Tableau III-2) et la variabilité des concentrations en COD faibles (Tableau III-3). En revanche l'apport durant la crue est très différent d'une période à l'autre (environ 40 t durant P1 et 180 t durant P2). Ceci est à mettre en lien avec la forte différence de volumes et MES apportés à chaque période.

L'apport en azote également apporté de façon prépondérante dans la fraction dissoute (à plus de 98 % en étiage et à plus de 85 % en crue). Les observations faites sur le carbone organique concernant les différences entre les périodes selon régime hydrique sont également applicables à l'azote.

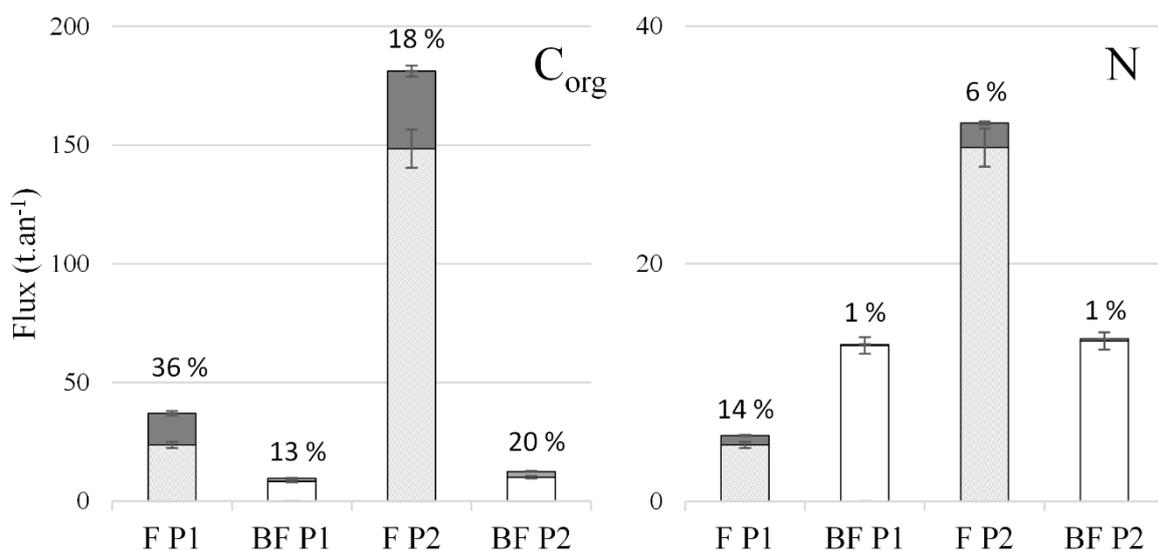


Figure III-4 : Apport annuel en carbone organique ( $C_{org}$ ) et azote (N) durant l'étiage (BF) ou la crue (F) pour la période de mars 2017 à mars 2018 (P1) et de mars 2018 à mars 2019 (P2). Durant l'étiage, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent 5.4 % de la valeur pour le dissous et 7.1 % pour le particulaire.

### III.1.3 Les éléments majeurs

Les mesures en éléments majeurs sont caractéristiques de la géologie du bassin versant étudié (Potot et al., 2012). Dans ce travail les cations sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ainsi que les anions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et le carbone inorganique dissous (CID) ont été mesurés lors des prélèvements ponctuels entre mars 2017 et mars 2019 par temps sec ou temps de crue. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-4. Les valeurs élevées en calcium et CID sont caractéristiques des formations géologiques de type karstique (Petelet et al., 1998). On observe une diminution de la concentration moyenne en éléments majeurs entre le régime de base et le régime de crue, à l'exception du potassium qui reste stable. Cette diminution ne se fait pas dans les mêmes proportions pour tous les éléments majeurs. Les sulfates et le magnésium diminuent d'un facteur 2 tandis que le sodium, le calcium, les chlorures, les nitrates et le carbone inorganique dissous ne subissent qu'une diminution d'un facteur 1,5. Ces diminutions sont probablement dues à l'apport en eau pluviale faiblement chargée en ions majeurs. Cependant cette dilution est aussi compensée par le ruissellement urbain qui apporte aussi des ions dissous. Concernant la stabilité du potassium cette situation a été également observée sur l'Eygoutier par Nicolau (2005). Celui-ci observe une augmentation du potassium attribué au lessivage des sols probablement plus chargés en potassium.

Tableau III-4 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des cations, anions et carbone inorganique dissous dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étéage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

Paramètre	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	CID	
unité	$\text{mg.L}^{-1}$								
Las étéage	□ moyenne	11	1,3	15	70	21	6,9	47	50
	□ sd	2,7	0,15	2,1	13	4,7	2,1	15	8,5
	* min - max	6,0 - 25	<1,0 - 5,0	10 - 18	39 - 91	12 - 47	3,0 - 10	21 - 73	29 - 61
Las crue	□ moyenne	7,4	1,6	7,5	49	14	5,0	23	33
	□ sd	1,6	0,2	3,6	22	3,2	2,6	11	16,4
	* min - max	5,0 - 11	1,1 - 2,0	1,0 - 13	8,0 - 85	8,0 - 20	0,7 - 10	5,0 - 40	5,8 - 60

### *III.1.4 Les éléments traces métalliques et métalloïdes dissous et particulaires*

#### III.1.4.1 Les concentrations

Les concentrations en ETMM dissous présentées pour le Las (Tableau III-5) sont les premières mesurées, à notre connaissance, dans le Las. Les concentrations en ETMM dissous ne sont pas différenciables entre l'étiage et la crue pour Cd, Pb, Ni, Cu, As et Hg alors qu'elles sont différentes pour Cr, Co, Zn et Al (test Mann-Whitney,  $p < 0.05$ ). Cependant même pour les éléments dont la différence entre les régimes est attestée statistiquement, la variation est assez faible (au maximum d'un facteur 3 pour Al), et il s'agit toujours d'une augmentation entre le régime de temps sec et le régime pluvieux. Au niveau Européen la directive ([2013/39/EC](#)) définit des normes de qualité environnementale (NQE) en moyenne annuelle (NQE-MA) ou en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Ces valeurs correspondent à des concentrations à ne pas dépasser pour préserver la santé humaine et l'environnement. Pour le cadmium, le plomb, le chrome, le nickel, le zinc, l'arsenic et le mercure, les valeurs mesurées dans le Las sont largement inférieures à ces valeurs seuils ce qui atteste d'un bon état chimique de la rivière. Pour le cuivre la NQE-MA est dépassée en période de crue. Le cuivre n'est cependant pas dans la liste des substances prioritaires, mais dans la liste des polluants spécifiques de l'état écologique.

Les concentrations en ETMM particulaires rapportées au volume (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) présentent une très forte augmentation entre le régime d'étiage et le régime de crue (Tableau III-6). Cette forte augmentation est directement liée à l'augmentation de la concentration en MES entre les deux régimes (Tableau III-1). On observe toutefois une très grande variabilité des valeurs autour de la moyenne.

Tableau III-5 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dissous dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec les concentrations seuils des normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Dissous	µg.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>							
Las étiage	α moyenne	0,018	0,09	0,15	0,03	0,28	0,89	0,24	0,56	4,3
	α sd	0,007	0,06	0,03	0,01	0,08	0,41	0,06	0,32	2,9
	* min - max	0,010 - 0,046	0,03 - 0,24	0,10 - 0,36	0,02 - 0,07	0,15 - 0,48	0,34 - 1,82	0,15 - 0,33	0,11 - 1,1	0,8 - 54
Las crue	α moyenne	0,017	0,21	0,25	0,07	0,26	1,46	0,23	0,72	12,6
	α sd	0,008	0,20	0,15	0,03	0,07	1,26	0,06	0,23	8,1
	* min - max	0,005 - 0,031	0,01 - 0,64	0,10 - 0,61	0,02 - 0,12	0,16 - 0,41	0,34 - 4,53	0,13 - 0,33	0,32 - 4,1	2,0 - 26,1
NQE-MA	0,25	1,2	3,4	-	4	1	7,8	0,83	-	-
NQE-CMA	1,5	14	-	-	34	-	-	-	70	-

Tableau III-6 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM particulaires dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Particulaire	µg.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>							
Las étiage	α moyenne	0,0025	0,06	0,08	0,003	0,019	0,17	0,005	1,1	16
	α sd	0,0015	0,04	0,08	0,002	0,011	0,11	0,003	0,72	11
	* min - max	0,000 - 0,006	0,01 - 0,20	0,01 - 0,30	0,001 - 0,04	0,004 - 0,11	0,03 - 0,40	0,001 - 0,04	0,22 - 4,2	5 - 210
Las crue	α moyenne	0,041	4,1	2,7	0,32	1,3	4,9	0,47	24	1800
	α sd	0,048	5,4	3,0	0,36	1,5	6,4	0,57	31	2000
	* min - max	0,001 - 0,14	0,0 - 17	0,0 - 8,3	0,00 - 1,1	0,0 - 4,3	0,1 - 21	0,00 - 1,7	0,25 - 160	6500

Les teneurs en ETMM particulières (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sont présentées dans le Tableau III-7. On observe une faible variation des teneurs en ETMM dans les  $\text{MES}_{\text{GF}}$  entre la période d'étiage et celle de crue (de 0,4 fois pour Cd et Cu à 1,8 fois pour Co et 2.5 fois pour Al). Ainsi, même si les valeurs sont statistiquement différentes pour la majorité des ETMM (sauf Pb et Zn), les variations sont relativement faibles au regard des variations observées pour la quantité de  $\text{MES}_{\text{GF}}$  (Tableau III-1).

Pour ce qui concerne les  $\text{MES}_{\text{TI}}$ , on n'observe pas de différence statistique entre les teneurs durant la période d'étiage et celle de crue. Ceci nous permet de conclure que les variations de teneurs entre l'étiage et la crue ne sont pas significatives lorsque le prélèvement est en continu. Les variations observées pour les particules ponctuellement prélevées sont probablement dues à des apports ponctuels qui ne sont finalement pas significatifs quand on regarde les teneurs mesurées par un dispositif intégratif ou qui ne sont pas prélevés par le dispositif. Ce constat permet de faire les calculs d'apports en utilisant les données issues des pièges à particules tout en gardant un esprit critique sur la représentativité des mesures. D'un point de vue plus réglementaire, l'arrêté du 9 août 2006 définit un seuil de teneur en ETMM particulière pour des matières sèches tamisées à 2 mm relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments extraits de cours d'eau (niveau S1 ; Tableau III-7). Les valeurs moyennes dépassent ce seuil pour Cd, Ni et Hg, sur les  $\text{MES}_{\text{GF}}$  en étiage et pour Zn en crue. Cependant, on note ponctuellement des dépassements pour Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn et Hg dans les  $\text{MES}_{\text{GF}}$  et pour Cu, Zn et Hg dans les  $\text{MES}_{\text{TI}}$ . Ces dépassements ponctuels semblent intervenir de façon aléatoire durant la période d'étiage ce qui indique qu'ils proviennent d'une source ou plusieurs sources de rejet isolées et intermittentes. Durant les périodes de crue, les teneurs les plus fortes sont observées notamment au début de la crue du 10 octobre 2018, ce qui correspond au lessivage des sols urbains et à l'augmentation de la teneur en ETMM

Tableau III-7 : Teneur moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les particules (MES<sub>GF</sub> pour les particules filtrées ponctuellement et MES<sub>TI</sub> pour celles collectées dans le piège) dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec le niveau S1 (arrêté 9 août 2006). "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

	ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
	Particulaire	µg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>								
Las crue	α moyenne	3,1	62	50	4,4	21,7	190	280	6,9	1,2	18
MES <sub>GF</sub>	α sd	2,0	30	27	2,6	11,3	100	120	3,8	0,6	8,0
	* min - max	0,7 - 7,2	27 - 130	16 - 620	1,3 - 14	4,1 - 175	62 - 370	130 - 840	1,1 - 14	0,35 - 4,0	5,5 - 79
Las crue	α moyenne	1,2	81	67	7,8	34,7	81	330	11	0,59	45
MES <sub>GF</sub>	α sd	0,5	43	26	3,0	14,4	28	180	4,4	0,33	2,0
	* min - max	0,6 - 2,2	12 - 180	13 - 130	1,8 - 11	8,4 - 66	12 - 270	69 - 740	3,1 - 17	0,08 - 1,2	12 - 79
Las étiage	α moyenne	0,88	60	44	4,1	23	95	270	4,6	0,42	14
MES <sub>TI</sub>	α sd	0,17	20	16	1,5	8,9	44	120	1,6	0,52	5,6
	* min - max	0,5 - 1,1	17 - 83	13 - 59	1,0 - 5,9	6,9 - 30	18 - 130	69 - 440	1,4 - 6,6	0,02 - 3,3	5 - 22
Las crue	α moyenne	0,84	47	29	3,4	16	53	230	5,2	0,09	22
MES <sub>TI</sub>	α sd	0,28	23	17	2,0	9,0	38	150	2,5	0,04	15
	* min - max	0,6 - 1,1	25 - 79	16 - 54	1,9 - 6,3	9,4 - 29	27 - 110	96 - 440	2,6 - 8,3	0,04 - 0,15	9 - 27
	niveau S1	2	100	150	-	50	100	300	30	1	-

### III.1.4.2 Les apports et la variabilité interannuelle

Les flux d'ETMM (Figure III-5) ont été calculés durant les deux périodes hydrologiques préalablement définies (P1 et P2 ; Tableau III-2). La méthodologie de ce calcul est décrite dans le paragraphe II.5.1.

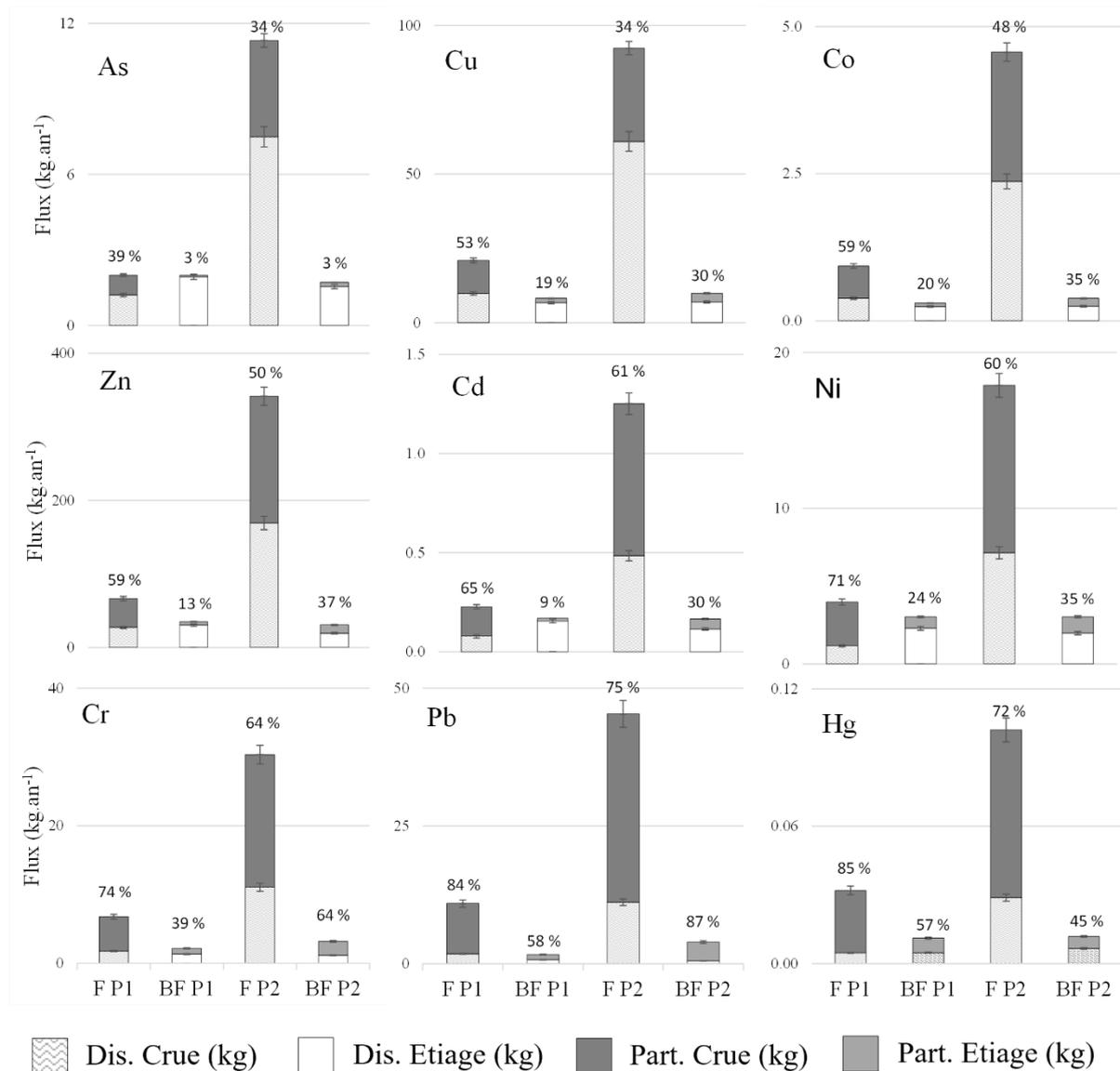


Figure III-5 : Appport annuel en ETMM durant l'été (BF) ou la crue (F) pour la période de mars 2017 à mars 2018 (P1) et de mars 2018 à mars 2019 (P2). Durant l'été, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent 5.4 % de la valeur pour le dissous et 7.1 % pour le particulaire. ). Les pourcentages indiqués au-dessus des histogrammes indiquent la fraction particulaire de l'histogramme

On constate tout d'abord que les apports durant l'été (BF) en termes d'ETMM est similaire d'une période à l'autre pour tous les éléments. Ceci s'explique en partie par la relativement faible variation des concentrations en ETMM durant l'été et le volume quasi constant

entre les deux périodes. Il est seulement constaté une augmentation de l'apport en ETMM, notamment pour Pb et Cr, en période d'étiage durant la période P2 en lien avec l'augmentation de la quantité de MES durant cette période (Tableau III-2). Selon les ETMM et leur affinité pour les particules, les ETMM sont apportés au cours des périodes P1 et P2 durant l'étiage comme suit : (i) majoritairement sous forme dissoute pour As, Cu, Co, Zn, Cd et Ni (entre 63 et 97 %), (ii) de façon équilibrée pour Cr et Hg et (iii) majoritairement sous forme particulaire pour Pb (entre 58 et 87 %).

Quand on compare les deux périodes en termes d'apports durant la crue, on observe que l'augmentation de la pluviométrie entraîne une augmentation du volume d'eau délivrée d'un facteur 6 (Tableau III-2) et une augmentation des apports dissous pour tous les ETMM de ce même facteur. Ceci est tout à fait normal car pour le calcul en période de crue, il a été appliqué un coefficient correspondant à ce qui a été observé dans la crue du 10 octobre 2018. Pour ce qui est de la fraction particulaire durant les périodes de crue, la masse de MES délivrée entre la période P1 et P2 a augmenté d'un facteur 4, il est donc cohérent d'observer un apport plus important, cependant les apports observés augmentent d'un facteur 2,7 pour Hg à un facteur 5,2 pour Cd. Ceci s'explique par la variabilité des teneurs en ETMM particulaires entre les deux périodes. Selon les ETMM et leur affinité pour les particules, les ETMM sont apportés au cours des périodes P1 et P2 durant la crue comme suit : (i) majoritairement sous forme dissoute pour As (entre 61 et 66 %), (ii) de façon équilibrée pour Cu, Co et Zn et (iii) majoritairement sous forme particulaire pour Ni, Cd, Cr, Pb et Hg (entre 60 et 85 %).

On constate que la fraction d'ETMM transportée par la phase particulaire augmente entre l'étiage et la crue pour tous les ETMM (sauf pour Pb durant la P2 pour laquelle elle reste stable). Ceci est probablement à mettre en lien avec l'augmentation de particules argileuses durant la crue, sur lesquelles les ETMM s'adsorbent plus facilement du fait de leur plus grande surface spécifique.

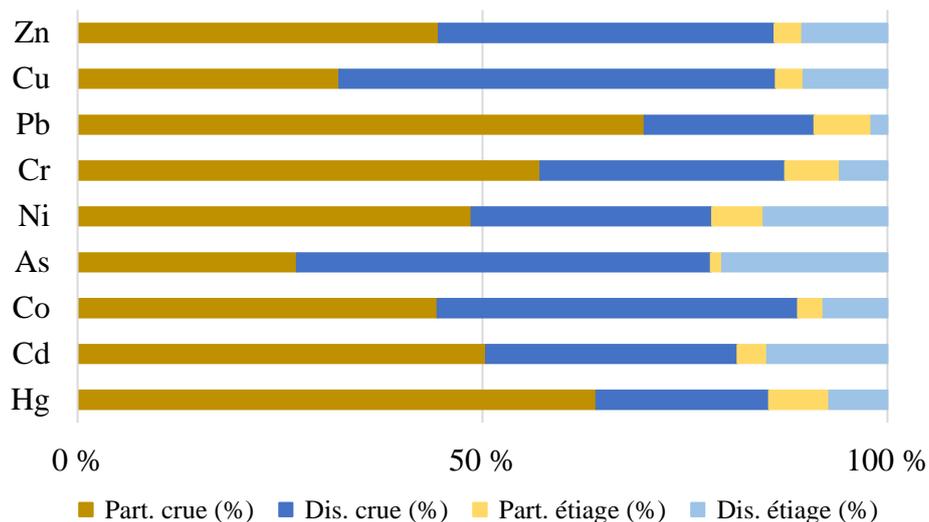


Figure III-6 : Pourcentages d'apports annuels en ETMM du Las pour chaque fraction identifiée.

Les données présentées dans la Figure III-5 permettent de déterminer un apport total annuel moyen (sur l'ensemble des périodes P1 et P2) pour chaque ETMM. Il est alors possible de calculer la proportion de chaque sous fraction (Part. crue, Dis. Crue, Par. Etiage et Dis. étiage) afin de déterminer les sous fractions les plus importantes globalement. Ceci est représenté dans la Figure III-6.

Si on considère cet apport total annuel, l'apport de la sous fraction « Part. crue » est prépondérant pour Hg, Cd, Ni, Cr, Pb et Zn (de 45 % de l'apport total pour Zn à 70 % pour Pb), tandis que la sous fraction « Dis. crue » est prépondérante pour Co, As et Cu (de 45 % de l'apport total pour Co à 54 % pour Cu). L'apport par la crue (Dissous + particulaire) représente le régime prépondérant d'apport d'ETMM à la petite rade (de 78 % de l'apport total pour As à 91 % pour Pb) Pour les sous fractions de l'étiage, il n'y a pas de tendance commune à plusieurs ETMM, mais la sous fraction « Part. étiage » varie entre 1 et 7 % de l'apport total, et la sous fraction « Dis. étiage » entre 2 et 20 % de l'apport total.

Finalement, même si des variations importantes apparaissent entre deux années hydrologiques (P1 et P2), l'attention la plus importante doit être portée aux apports durant les périodes de crue, les apports en étiage pouvant être négligés. En prenant également en compte les seuils réglementaires (NQE et niveau S1), on note les points suivants : (i) les concentrations moyennes en Cu dissous dépassent la NQE-MA durant la crue et l'apport en Cu est majoritaire dans la fraction dissoute lors de la crue (45 % de l'apport total), (ii) les teneurs moyennes en Cd, Ni et Hg dépassent le niveau S1 durant l'étiage mais leurs apports dans la fraction particulaire en étiage représentent moins de 8% chacun des apports totaux, (iii). la teneur moyenne en Zn,

dépasse le niveau S1 durant la crue et l'apport en Zn est majoritaire dans la fraction particulaire lors de la crue (45 % de l'apport total). Des mesures telles qu'envisagées par Hwang et al. (2016) comme la construction de bassins de rétention serait de nature à éviter le transport de particules contaminées en mer. Pour les substances dans la fraction dissoute il est nécessaire de trouver la ou les sources afin de pouvoir en réduire les flux.

## III.2 L'Eygoutier

La base de données qui va être exploitée dans la suite des résultats est constituée de 25 prélèvements discrets, 11 prélèvements composites durant un épisode pluvieux et 22 prélèvements de particules de pièges. Parmi les prélèvements ponctuels, 16 prélèvements discrets correspondent au régime de base (débit  $< 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), 9 prélèvements discrets et les 11 prélèvements composites correspondent au régime de crue (débit  $> 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les pièges à particules, ont été installés pour des périodes variant de 3 à 40 jours selon les conditions météorologiques, mais il n'a pas été possible de les installer et désinstaller en respectant le seuil choisi pour différencier le régime de base et celui de crue. En conséquence les particules ont été attribuées au régime de base ou de crue *a posteriori* selon les critères définis au paragraphe III.1.

### III.2.1 Les données hydrologiques

#### III.2.1.1 Le débit et les précipitations

Le débit de l'Eygoutier a été suivi durant 1 année et demie (12 juillet 2017 au 20 février 2019). Le calcul a été effectué selon la méthodologie décrite au paragraphe II.2.3.2.1 (Figure III-7). La variabilité du débit observé est très importante puisque les valeurs vont de  $0,09 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $209 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs correspondent parfaitement aux résultats présentés par Dufresne (2014). Le régime hydrique observé correspond également au type oued typiquement Méditerranéen.

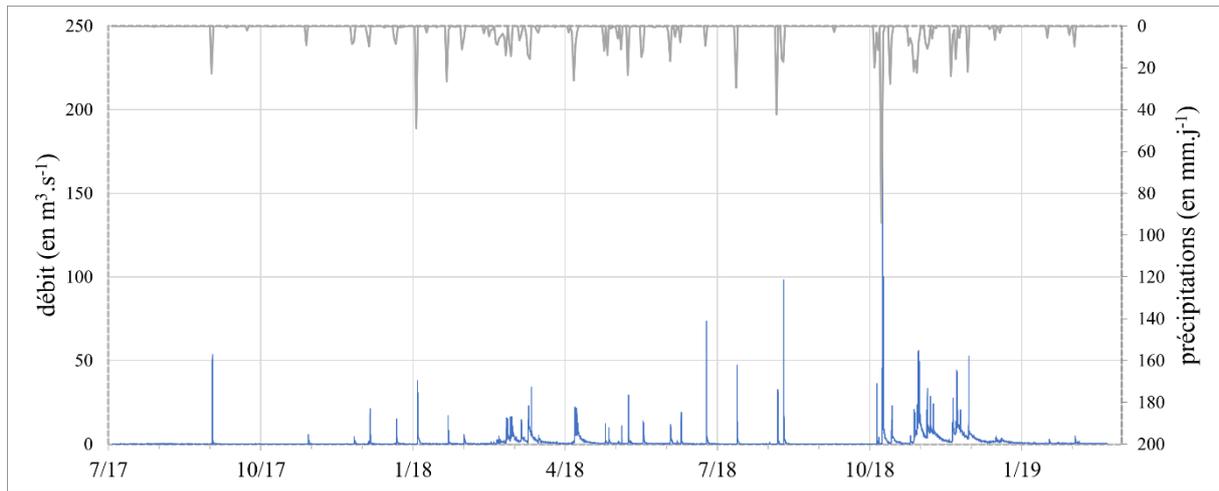


Figure III-7 : Evolution temporelle du débit de l'Eygoutier (bleu) et des précipitations (gris) entre juillet 2017 et mars 2019

Comme pour le Las on observe que les variations de débit sont engendrées par les précipitations, qu'il n'y a pas de relation proportionnelle entre ces deux paramètres. Les périodes de plus hautes eaux sont identiques à ce qui est observé sur le Las, mais avec des maximums de débits bien plus importants.

Le volume total d'eau apporté sur les 1,5 ans est de 62 millions de  $m^3$ , soit un volume de 39 millions de  $m^3$  par an. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la moyenne de 29 millions de  $m^3$  calculés par Dufresne (2014). De la même manière que dans ces travaux nous considérerons l'Eygoutier en crue quand son débit dépasse  $0,5 m^3.s^{-1}$ . Dans ces conditions le volume apporté en période de crue représente 87 % du volume total alors que Dufresne (2014) a trouvé que l'apport en crue représentait 71 % de l'apport total. On observe un volume total apporté supérieur par rapport à Dufresne (2014) durant notre étude malgré une pluviométrie inférieure. La modification de l'écoulement des eaux au niveau du pont de la Clue (voir II.2.3), pourrait être une piste pour expliquer cette différence, le bassin versant ayant augmenté mécaniquement entre les deux études.

### III.2.1.2 Les paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques sont une aide pour l'analyse des résultats de métaux ou de matière organique. Dans le Tableau III-8, les valeurs trouvées sont présentées en distinguant celles acquises lors des prélèvements ponctuels (*ponctuel*) de celles mesurées en continu (*continu*). Les valeurs sont également présentées triées entre celles durant l'étiage et celles en période de crue.

Les valeurs d'oxygène dissous mesurées sont en moyenne conforme aux valeurs trouvées dans d'autres rivières naturelles (Villeneuve et al., 2006). Le pH moyen correspond à ce qui peut être attendu pour un bassin versant calcaire (Sigg et al., 1992), malgré des maximums potentiellement liés à des valeurs aberrantes. Ces deux paramètres présentent une légère diminution entre le régime d'étiage et celui de crue. La chlorophylle-a présente un doublement de sa valeur lors du passage d'un régime de temps sec à un régime pluvieux qui est en lien avec l'augmentation significative de la quantité de MES. Lors du régime d'étiage, les mesures de MES en continu sont en moyenne plus élevées que celles mesurées ponctuellement. En régime de crue, la différence entre les moyennes mesures continues et ponctuelles du débit sont dues au fait que les mesures ponctuelles ont principalement été faites durant la crue du 10/10/2018 ce qui induit une augmentation mécanique de la moyenne (plus de valeurs élevées). En moyenne et en ne prenant en compte que les mesures en continu la concentration en MES est multipliée par 3 et le débit par 15 entre l'étiage et la crue.

Il est à noter que les mesures continues de conductivité ne montrent pas de diminution normalement observée lors d'un mélange avec l'eau de pluie, contrairement aux mesures ponctuelles. Ceci peut être dû à des artefacts de mesures liés au recouvrement des capteurs immergés en continu par des déchets (observation de terrain).

Tableau III-8 : Paramètres physico-chimiques (matières en suspension, débit, température, conductivité spécifique, oxygène dissous et chlorophylle-a) dans l'Eygoutier lors des prélèvements ponctuels (entre juillet 2017 et mars 2019) et durant les mesures continues (entre décembre 2017 et mars 2019) en période d'étiage et de crue. "x" fait référence aux valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

Paramètre	MES mg.L <sup>-1</sup>	Débit m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	Temp. °C	Cond. mS.cm <sup>-1</sup>	Oxygène mg.L <sup>-1</sup>	Oxygène %	pH	Chl-a µg.L <sup>-1</sup>
Eygoutier α moyenne	2,9	0,23	18	0,82	9,9	104	8,2	1,8
étiage α sd	1,4	0,10	5,4	0,07	2,3	22	0,3	0,5
ponctuel * min - max	1,0 - 34	0,13 - 0,43	9,2 - 25	0,5 - 0,9	7,6 - 22	77 - 240	7,8 - 8,9	0,9 - 5,4
Eygoutier α moyenne	49	25,7	17	0,42	9,2	95	8,0	4,1
crue α sd	43	35,1	3,1	0,33	1,0	6	0,2	3,0
ponctuel * min - max	3,9 - 140	0,5 - 140	9,4 - 21	0,08 - 0,87	7,8 - 16	86 - 160	7,6 - 9,8	0,6 - 9,4
Eygoutier α moyenne	12	0,23	17	0,68	-	-	-	-
étiage α sd	42	0,11	6,3	0,23	-	-	-	-
continuu * min - max	1,4 - 870	0,09 - 0,50	5,4 - 34	0,1 - 1,0	-	-	-	-
Eygoutier α moyenne	35	3,4	14	0,7	-	-	-	-
crue α sd	83	5,8	3,6	0,2	-	-	-	-
continuu * min - max	0,7 - 1800	0,5 - 210	5,5 - 26	0,1 - 0,9	-	-	-	-

### III.2.1.3 Les matières en suspension (MES)

Pour calculer la quantité de matières en suspension (MES), la relation décrite au paragraphe II.3.3.2 est utilisée. Elle permet de calculer l'apport particulaire de l'Eygoutier à partir de la mesure de turbidité.

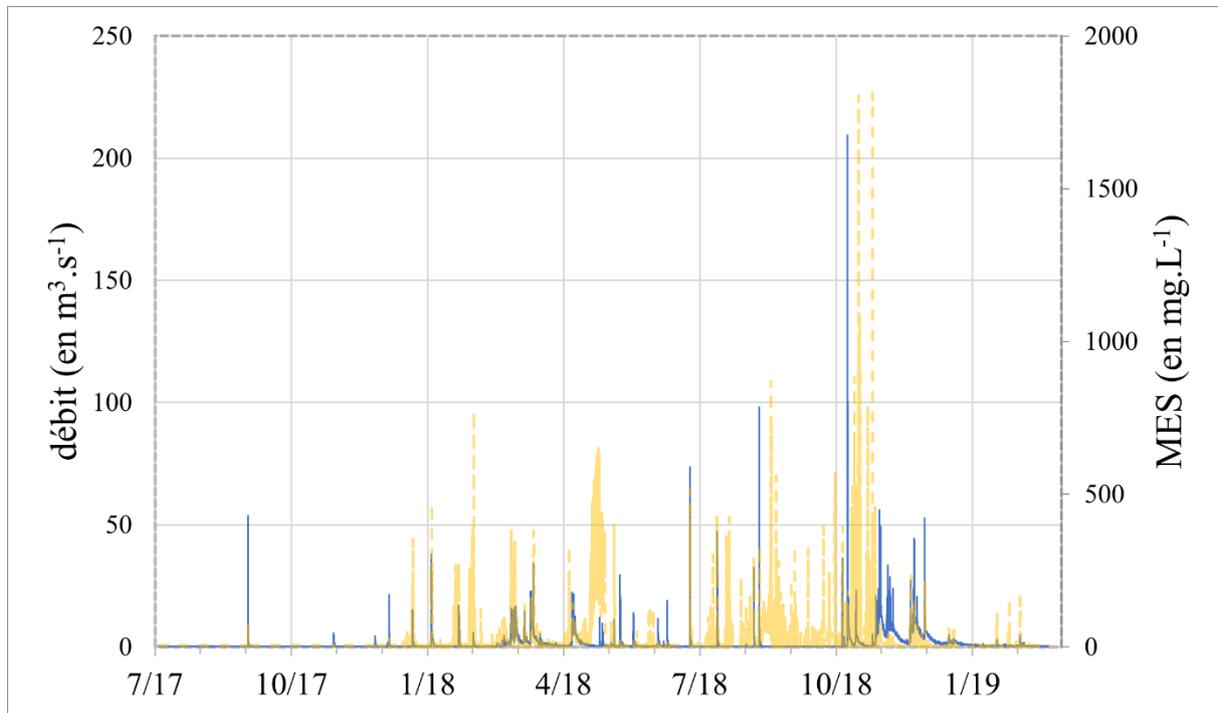


Figure III-8 : Evolution temporelle du débit de l'Eygoutier (bleu) et des MES (tirets jaune) entre juillet 2017 et mars 2019

Les valeurs de MES sont en moyenne à l'étiage de  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  à l'étiage, ce qui est supérieur à la valeur mesurée de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  citée lors de précédentes études sur ce fleuve (Dufresne, 2014; Nicolau, 2005). Lors des périodes de crue la valeur moyenne est de  $35 \text{ mg.L}^{-1}$ , et peut atteindre jusqu'à  $1800 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dufresne (2014) reporte des valeurs jusqu'à  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  et Nicolau (2005) des valeurs entre 300 et  $2500 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les valeurs de débit et MES citées dans le Tableau III-8 durant les prélèvements ponctuels sont différentes de celles durant les mesures continues. En effet, elles représentent seulement les valeurs échantillonnées et il est donc normal qu'elles soient différentes de celles regroupant l'ensemble des valeurs estimées sur la totalité de l'étude. La Figure III-8 présente l'évolution conjointe du débit et de la concentration en MES. Pour la période entre juillet 2017 à décembre 2017, les valeurs présentées de MES sont estimées selon la méthodologie décrite au paragraphe II.3.3.2.2. On peut noter que l'augmentation de la charge particulaire n'est pas forcément liée à l'augmentation du débit comme pour

le Las et des valeurs importantes en MES hors périodes de pluie sont aussi observées. L'ensemble des données de débit et MES mesurées permet d'estimer l'apport en particules à la grande rade de Toulon par l'Eygoutier. Durant la totalité de l'étude l'Eygoutier a apporté 2750 tonnes de MES, soit 2050 tonnes de MES par an ce qui est comparable aux 1835 tonnes par an rapportées par Dufresne, (2014). L'apport solide durant la crue représente 96 % de l'apport total, ce qui est cohérent avec les 93 % cité par Dufresne, (2014). Cependant on observe de grandes disparités selon les années principalement dues à la variabilité des précipitations car bien qu'il n'y ait pas de proportionnalité, il est clair qu'il y a un lien de causalité entre flux de MES et débit (Tableau III-9). Contrairement au Las, il n'a pas été possible de disposer de deux années complètes de mesures. Cependant, il est observé de grandes différences d'apports liquides entre la période octobre à décembre 2017 et 2018, notamment. Il a donc été calculé un apport annuel moyen liquide et solide en utilisant une moyenne glissante à chaque mois. L'apport a ainsi été calculé pour la période juillet 2017 à juillet 2018, puis août 2017 à août 2018 et ainsi de suite jusqu'à février 2018 à février 2019. Ces calculs ne permettent pas de comparer deux années hydrologiques différentes mais permettent de calculer un apport moyen accompagné de la déviation standard associée. Les apports globaux et ces apports moyens sont présentés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Conditions hydrologiques durant la totalité de l'étude et pour une moyenne annuelle glissante.

	juillet 2017 à mars 2019		année glissante	
	apport total		apport annuel moyen	
	étiage	crue	étiage	crue
volume ( $\times 10^6$ m <sup>3</sup> )	7,9	54	4,9	34
sd volume			0,39	15
MES ( $\times 10^6$ g)	121	2630	99	1950
sd MES			6,9	606
précipitations (mm)		1020		735
sd précipitations				167

Les apports liquides et solides durant la période d'étiage ont une faible variabilité au cours de la période étudiée. Au contraire en période de crue les apports annuels liquides présentent une variabilité de 45 % et les apports solides une variabilité de 30 % sur la période étudiée. Par ailleurs le volume et les MES apportés en période de crue sont respectivement 7 et 20 fois plus importants qu'en période d'étiage.

### III.2.2 Le carbone et l'azote dissous et particulaire

#### III.2.2.1 Les concentrations

Le Tableau III-10 présente les concentrations moyennes en carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) ainsi qu'en azote dissous (ND), organique dissous (NOD) et particulaire (NP) durant les périodes d'étiage et de crue. Les concentrations moyennes en COD présentent une augmentation d'un facteur 2 entre les périodes d'étiage et les périodes de crue. En revanche la concentration moyenne en azote dissous reste stable. La concentration en NOD a été calculé par différence entre la concentration en ND et la concentration en nitrates (Fang & Chen, 2021; Galloway et al., 2003). La concentration moyenne en NOD augmente d'un facteur 1,5 entre les conditions d'étiage et de crue. Dans ces conditions, le ratio  $\frac{COD}{NOD}$  reste stable entre l'étiage (ratio de 13,5) et la crue (ratio de 14).

La teneur moyenne en carbone organique dans les MES (COP) subit une diminution par 2 entre les périodes d'étiage ( $160 \text{ mgC.g}^{-1}$ ) et celles de crue ( $81 \text{ mgC.g}^{-1}$ ), alors que la teneur moyenne en azote (NP) subit une diminution par 3. L'augmentation de la concentration moyenne en COP et NP dans l'eau est directement liée à l'augmentation importante de la concentration en MES lors du passage de l'étiage à la crue (Tableau III-8). Ainsi la fraction de COP ( $\frac{COP}{COD+COP}$ ) passe de 16 % durant la période d'étiage à 35 % durant la période de crue. Le ratio  $\frac{COP}{NP}$  varie entre 7 en période d'étiage à 10 en période de crue. Durant la période de crue, l'Eygoutier se charge en MES moins chargées en carbone organique, la majeure partie du transport reste assuré par la phase dissoute. La diminution de la teneur en carbone organique est sans doute liée à une plus forte proportion de phase minérale. L'augmentation du ratio COP/NP au moment de la crue indique probablement un apport de matière organique plus âgée que lors de l'étiage, en provenance des sols.

Tableau III-10 : Carbone organique dissous et particulaire, azote dissous, azote organique dissous et azote particulaire dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 lors des périodes d'étiage et de crue. "α" fait référence aux valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

	Carbone organique						Azote					
	COD		COP <sup>w</sup>		COP		ND		NOD		NP <sup>w</sup>	
	Dissous	mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	Particulaire	mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	Particulaire	mg <sub>C</sub> .g <sup>-1</sup>	Dissous	mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	Organique	Dissous	mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	Particulaire
Eygoutier	α	3,0	0,56	160	2,1	0,47	0,08	24				
étiage	α	2,2	0,36	58	0,54	0,52	0,04	9				
	*	min - max	1,2 - 7,8	0,15 - 4,3	61 - 300	1,3 - 3,2	0,07 - 1,9	0,02 - 0,58	12 - 64			
Eygoutier	α	6,5	3,5	81	1,8	0,70	0,36	9,1				
crue	α	4,1	3,3	22	0,75	0,26	0,29	3,6				
	*	min - max	1,5 - 13	0,25 - 11	57 - 120	0,8 - 3,1	0,02 - 1,1	0,03 - 0,91	5,6 - 23			

La comparaison des teneurs en carbone organique et en azote dans les matières en suspension issus de deux systèmes de prélèvements est présentée dans le . Selon le test de Mann-Whitney ( $p < 0.05$ ) les teneurs en COP et en NP dans les matières en suspension issues des prélèvements ponctuels (MES<sub>GF</sub>) sont différentes lors des deux régimes hydrologiques alors que

celles issues des prélèvements en continu ( $MES_{TI}$ ) sont similaires. On remarque également que les prélèvements ponctuels présentent une variabilité plus importante que les prélèvements continus. Ceci correspond aux résultats trouvés par d'autres auteurs (Masson et al., 2018). De même que pour le Las, pour faciliter le calcul des apports les teneurs en  $C_{org}$  et N trouvées dans les  $MES_{TI}$  seront appliquées aux MES à la période correspondante sans distinction entre les débits de crue et d'étiage, car le test de Mann-Whitney les estime similaires.

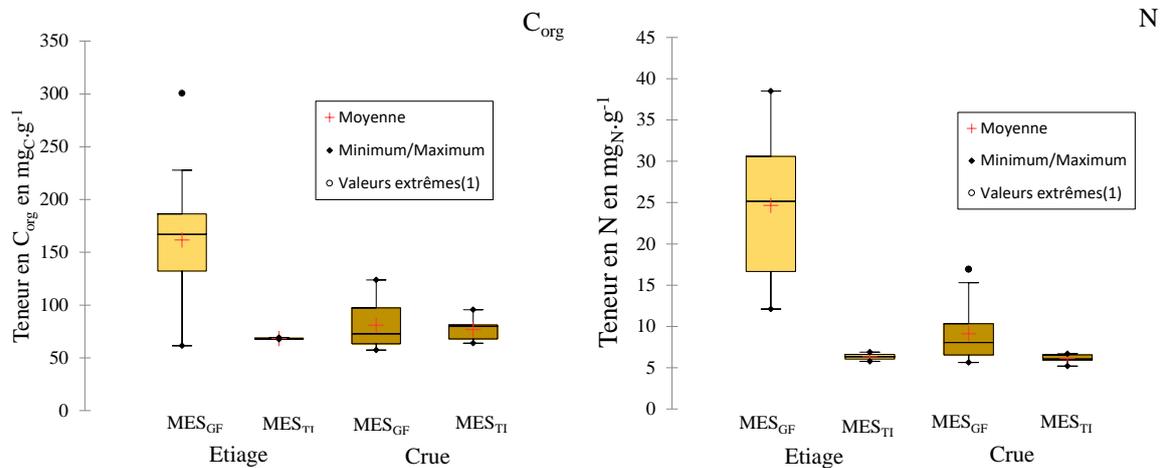


Figure III-9 : Comparaison entre le carbone organique particulaire et azote particulaire dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 lors des périodes de d'étiage et de crue dans les MES collectées ponctuellement ( $MES_{GF}$ ) et dans les MES collectées dans les pièges à particules ( $MES_{TI}$ ).

### III.2.2.2 les apports et la variabilité interannuelle

Le calcul de l'apport en carbone organique et en azote (Figure III-10) a été effectué comme indiqué au paragraphe II.5.1 Apports dissous et particulaires. L'apport en carbone organique se fait principalement durant les périodes de crue (340 t contre 24 t en période d'étiage). De plus, il se fait principalement via la fraction dissoute (à 71 % durant l'étiage et à 57 % durant la crue). La variabilité annuelle des périodes de crues est importante alors qu'elle est faible durant les périodes d'étiage.

L'apport en azote se fait également principalement durant les périodes de crue mais dans une moindre proportion (48 t contre 11 t en période d'étiage). L'apport en azote est également apporté de façon prépondérante dans la fraction dissoute (à environ 98 % en étiage et à 86 % en crue). La variabilité annuelle des apports en azote lors des périodes de crues est importante alors

qu'elle est faible durant les périodes d'été. Cette variabilité s'explique par la variation annuelle de précipitations qui entraînent une variation de débit et de concentrations en MES importante et donc *in fine* une variation importante des apports en carbone organique et en azote.

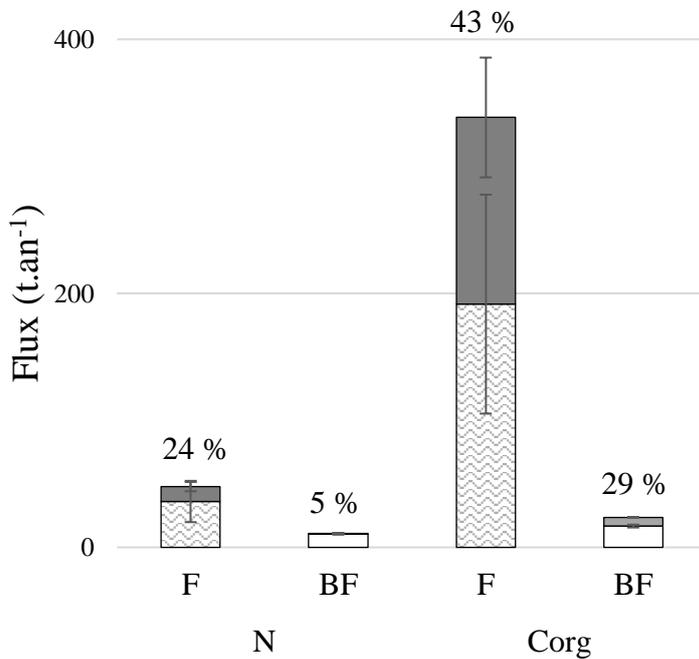


Figure III-10 : Apport annuel en azote (N) et carbone organique (C<sub>org</sub>) durant l'été (BF) ou la crue (F) pour durant 1 année (moyenne glissante entre juillet 2017 et mars 2019). Durant l'été, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent la variabilité entre les 9 années glissantes.

### III.2.3 Les éléments majeurs

Le Tableau III-11 présente les concentrations en cations : sodium (Na<sup>+</sup>), potassium (K<sup>+</sup>), magnésium (Mg<sup>2+</sup>) et calcium (Ca<sup>2+</sup>) ainsi que les anions : chlorures (Cl<sup>-</sup>), nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et le carbone inorganique dissous (CID). Ils ont été mesurés lors des prélèvements ponctuels entre mars 2017 et mars 2019 par temps sec ou temps de crue. De même que pour le Las, les valeurs élevées en calcium et CID sont caractéristiques des formations géologiques de type karstique (Petelet et al., 1998). Le sodium, le magnésium, le calcium, les chlorures et le CID diminuent d'un facteur 2 entre la période d'été et la crue alors que les sulfates diminuent d'un facteur 3. Le test de Mann Whitney indique que les concentrations de potassium et de nitrates ne sont pas statistiquement différents ( $p > 0.05$ ) entre l'été et la crue.

Tableau III-11 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des cations, anions et carbone inorganique dissous dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. "σ" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes

Paramètre	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CID
Unité	dissous en mg.L <sup>-1</sup>							
Eygoutier σ moyenne	28	3,2	19	100	41	7,9	138	55
étiage σ sd	4,8	1,0	2,5	17	6,3	3,2	18	8,5
* min - max	17 - 33	1,6 - 5,7	10 - 22	64 - 120	30 - 52	1,3 - 14	8,9 - 180	35 - 64
Eygoutier σ moyenne	14	2,7	8,7	53	22	5,4	55	28,1
crue σ sd	11	0,5	8,7	47	17	4,0	51	24,6
* min - max	2,9 - 31	1,7 - 5,2	0,9 - 23	7,5 - 130	4,5 - 52	0,8 - 14	6,0 - 130	4,7 - 68

### III.2.4 Les éléments traces métalliques et métalloïdes dissous et particulaires

#### III.2.4.1 Les concentrations

Les concentrations en éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) mesurés dans les fractions dissoutes et particulaires sont présentés dans les tableaux suivants.

Les concentrations en ETMM dissous dans l'Eygoutier sont présentées dans le Tableau III-12 pour les périodes de crue et d'étiage et en comparaison des normes de qualité environnementales en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Les concentrations en ETMM dissous sont similaires à l'étiage et en crue pour Cd, Pb, Al, Co, Zn et As alors qu'elles sont différentes pour Cr, Ni, Cu et Hg (test Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ). Pour les éléments dont la différence entre les régimes est attestée statistiquement, la variation est assez faible (au maximum d'un facteur 2,3 pour Cu). Concernant la comparaison avec les NQE-MA et les NQE-CMA, on observe que pour Cd, Pb, Cr, Ni et Hg, les valeurs mesurées dans l'Eygoutier sont inférieures à ces valeurs seuils. La NQE-MA est dépassée pour Zn et Cu ainsi que pour As en étiage. Le bon état chimique n'est donc pas atteint pour l'Eygoutier au regard des NQE actuelles pour les ETMM étudiés.

Les concentrations en ETMM particulaires rapportées au volume (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Tableau III-13), présentent une très forte augmentation entre le régime d'étiage et le régime de crue. Cette forte augmentation est directement liée à l'augmentation de la concentration en MES entre les deux régimes (Tableau III-8), elle-même porteuse d'ETMM. On observe toutefois en période de crue, une très grande variabilité des valeurs.

Tableau III-12 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dissous dans l'Eygoutier entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec les concentrations seuils des normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). "r" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Dissous	µg.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>							
Eygoutier	α moyenne	0,33	0,15	0,17	1,2	1,3	8,3	0,9	1,34	13,6
étiage	α sd	0,027	0,05	0,06	0,5	0,4	5,2	0,3	0,65	11,7
	* min - max	0,01 - 0,09	0,14 - 0,67	0,07 - 0,33	0,08 - 0,27	0,5 - 2,1	0,8 - 4,2	0,6 - 1,5	0,4 - 9,9	3,7 - 62
Eygoutier	α moyenne	0,033	0,43	0,33	0,9	2,8	8,1	0,8	2,46	16,8
étiage	α sd	0,014	0,28	0,14	0,5	1,1	2,1	0,4	0,90	9,1
	* min - max	0,02 - 0,06	0,13 - 1,5	0,13 - 0,56	0,07 - 0,24	0,3 - 1,7	0,9 - 4,5	0,4 - 1,6	0,8 - 6,2	4,6 - 35
NQE-MA	0,25	1,2	3,4	-	4	1	7,8	0,83	-	-
NQE-CMA	1,5	14	-	-	34	-	-	-	70	-

Tableau III-13 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM particulaires dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020. "r" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Particulaire	µg.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>							
Eygoutier	α moyenne	0,0091	0,41	0,17	0,020	0,069	1,38	0,036	3,2	100
étiage	α sd	0,0087	0,27	0,10	0,016	0,053	0,52	0,028	2,8	84
	* min - max	0,00 - 0,08	0,07 - 6,0	0,06 - 1,9	0,00 - 0,23	0,01 - 0,96	0,5 - 16	0,01 - 0,46	0,1 - 37	11 - 1400
Eygoutier	α moyenne	0,067	7,6	4,1	0,61	1,9	21	0,93	39	3600
étiage	α sd	0,043	7,0	3,4	0,52	1,5	19	0,76	36	3000
	* min - max	0,01 - 0,15	0,29 - 33	0,16 - 11	0,02 - 1,72	0,04 - 5,0	1,5 - 62	0,03 - 2,5	1,7 - 400	65 - 9900

Les teneurs en ETMM dans les particules (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) sont présentés dans le Tableau III-14. On observe une faible variation des teneurs moyennes en ETMM dans les MES<sub>GF</sub> entre la période d'étiage et celle de crue (de 0,8 fois pour Cu et Zn jusqu'à 2,2 fois pour Al. Ces variations sont relativement faibles au regard de la variation en MES<sub>GF</sub> (facteur 16) ce qui montre que l'apport en MES durant la crue est caractérisé par un faible changement de sa fraction minérale contrairement à la matière organique dont la composition en C et N change entre l'étiage et la crue.

En ce qui concerne les MES<sub>TI</sub>, il n'a pas été observé de différences statistiques entre les deux régimes. Le dispositif intégratif couvrant une plus grande période de prélèvements donne par nature une valeur plus lissée et donc plus réaliste. Pour la suite, il est ainsi choisi d'effectuer les calculs d'apports en utilisant les données issues des pièges à particules tout en aillant un regard critique sur les résultats obtenus. Les résultats peuvent être comparés au niveau S1 de la réglementation de gestion des sédiments de rivières, correspondant au seuil au-delà duquel des études plus poussées sont nécessaires. Pour Cd et Hg, les valeurs moyennes sont proches ou dépassent le seuil et les maximums mesurés le dépassent dans les MES<sub>GF</sub>. Pour Pb, Cu et Zn les valeurs moyennes dépassent les seuils. Pour Cr, Ni et As, les valeurs moyennes trouvées sont inférieures au niveau S1, mais certains maximums les dépassent.

Globalement il semble que l'Eygoutier présente une contamination continue notamment en Pb, Cu, et Zn dans les particules. Ceci nécessiterait l'identification de rejets se déversant dans l'Eygoutier afin de réduire l'apport en ETMM délivré à la mer.

Tableau III-14 : Teneur moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les particules (MES<sub>GF</sub> pour les particules filtrées ponctuellement et MES<sub>TI</sub> pour celles collectées dans le piège) dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec le niveau S1. "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

	ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
	Particulaire	µg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>								
Eygoutier	α moyenne	1,9	110	51	6,1	20	157	510	11	1,0	31
étiage	α sd	1,3	54	21	3,6	11	82	230	5,8	0,80	19
MES <sub>GF</sub>	* min - max	0,3 - 14	25 - 340	7,8 - 170	1,3 - 15	4,4 - 44	25 - 300	97 - 1000	1,8 - 24	0,04 - 31	6,0 - 74
Eygoutier	α moyenne	2,2	153	76	11	38	120	390	17	0,90	68
crue	α sd	1,5	63	9,0	2,5	4,0	29	84	4,4	0,40	8,5
MES <sub>GF</sub>	* min - max	0,8 - 5,6	69 - 320	40 - 210	4,6 - 26	9,5 - 100	77 - 410	270 - 1100	6,3 - 51	0,34 - 7,5	15,5 - 180
Eygoutier	α moyenne	1,4	110	53	8,0	32	100	360	12	0,18	34
étiage	α sd	0,8	15	3,6	0,9	1,3	9,2	60	3,1	0,06	8,0
MES <sub>TI</sub>	* min - max	0,8 - 1,9	95 - 120	50 - 55	7,4 - 8,7	31 - 33	93 - 110	310 - 400	9,3 - 14	0,13 - 0,22	29 - 40
Eygoutier	α moyenne	1,7	110	61	9,5	33	109	410	14	0,23	46
crue	α sd	0,3	23	6	1,3	3,8	15	49	1,2	0,044	5,4
MES <sub>TI</sub>	* min - max	1,2 - 2,0	80 - 140	50 - 69	7,5 - 11	26 - 37	84 - 130	340 - 490	12 - 15	0,16 - 0,30	38 - 53
	niveau S1	2	100	150	-	50	100	300	30	1	-

#### III.2.4.2 Les apports et la variabilité interannuelle

Les flux d'ETMM (Figure III-11) ont été calculés comme pour l'apport solide et liquide (III.2.1.3) de façon à obtenir un apport annuel et une déviation standard issue de la variation entre les différentes années glissantes au cours de la période. La méthodologie de calcul du flux à partir des concentrations est décrite dans le paragraphe II.6.1. La Figure III-11 présente la comparaison des apports annuels à l'étiage et en crue en distinguant le dissous du particulaire pour chaque ETMM. La Figure III-12 présente le % particulaire en crue en fonction de celui à l'étiage.

Il est notable que la déviation standard sur les apports en période d'étiage est relativement faible quel que soit l'ETMM étudié. Elle varie entre 7 et 17 % pour le dissous et entre 5 et 9 % pour le particulaire. Ceci indique que durant la période d'étiage (BF) il y a peu de variation en termes de concentration en ETMM et en MES quelle que soit la saison. Selon leur affinité pour les particules, les ETMM sont apportés durant l'étiage comme suit : (i) majoritairement sous forme dissoute pour Co, Cd, Ni et As (entre 57 et 83 %), (ii) de façon équilibrée pour Cu et Zn et (iii) majoritairement sous forme particulaire pour Hg, Cr et Pb (entre 69 et 88 %).

En revanche, pour la période de crue (F), la déviation standard observée sur les apports en ETMM est nettement plus importante. Elle est d'environ 45 % pour les apports dissous et varie entre 27 et 36 % pour les apports particulaires. Cette grande variabilité annuelle est liée à la variabilité observée sur le volume apporté et à celle sur la quantité de MES apportée. En période de crue et selon leur affinité pour la fraction particulaire, les ETMM sont apportés majoritairement sous forme particulaire (entre 57 % pour As et jusqu'à 88 % pour Cr). Ainsi, la fraction d'ETMM transporté par la phase particulaire augmente entre l'étiage et la crue pour tous les ETMM (sauf pour Cr et Pb pour laquelle elle reste stable) (Figure III-12). La comparaison des apports totaux (Dissous + Particulaire) entre les périodes d'étiage et de crue, montre que tous les ETMM sont rejetés de manière prépondérante durant les périodes de crue (entre 6 fois plus pour As et 22 fois plus pour Pb) (Figure III-11).

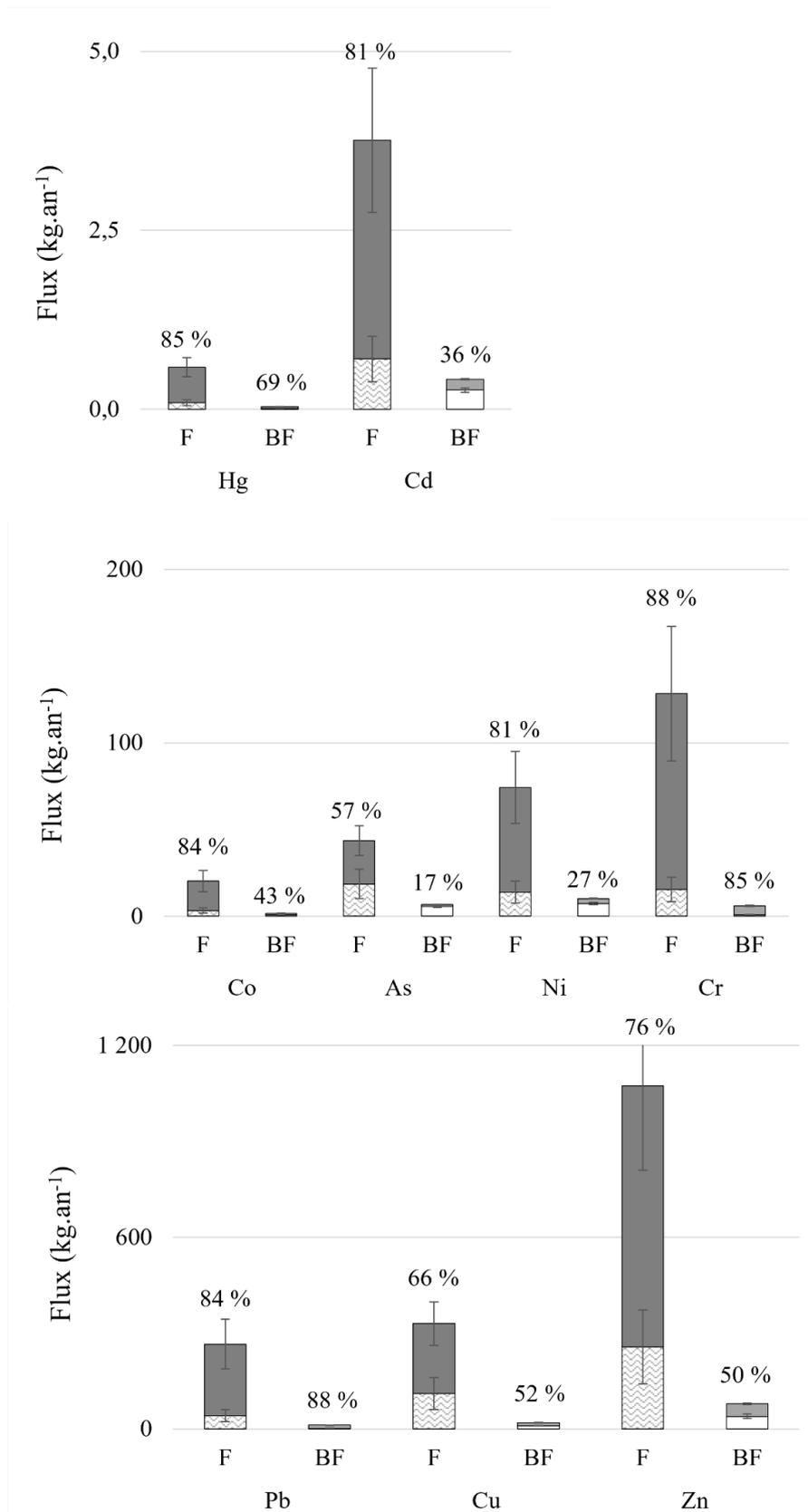


Figure III-11 : Apports annuels en ETMM de l'Eygoutier durant l'étiage (BF) ou la crue (F) pour la période de juillet 2017 à mars 2019. Durant l'étiage, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent la variabilité observée sur les 9 années glissantes (voir texte). Les pourcentages indiqués au-dessus des histogrammes indiquent la fraction particulaire de l'histogramme

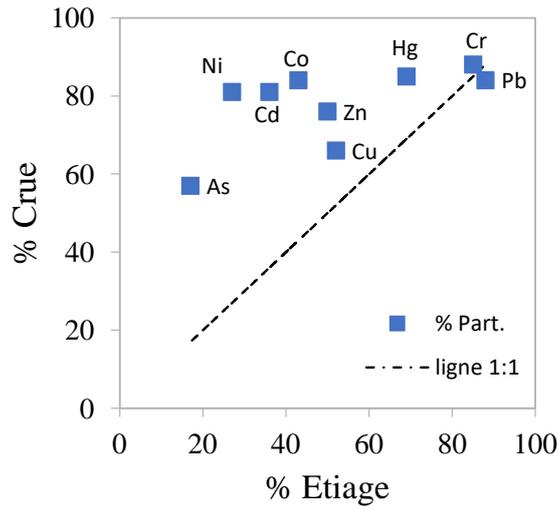


Figure III-12 : Pourcentages d'apports particuliers annuels en ETMM de l'Eygoutier durant la crue (F) en fonction de l'étiage (BF)

Les données présentées dans la Figure III-11 permettent de déterminer un apport total annuel pour chaque ETMM. Il devient alors possible de calculer la proportion de chaque sous fraction (Part. crue, Dis. Crue, Par. Etiage et Dis. étiage) afin de déterminer les sous fractions les plus importantes globalement. Ceci est représenté dans la Figure III-13. Si on considère cet apport total annuel, quel que soit l'ETMM, l'apport prépondérant est celui de la sous fraction « Part. crue » (de 50 % pour As à 84 % pour Cr de l'apport total), vient ensuite la sous fraction « Dis. crue » (de 17 % pour Cr à 37 % pour As de l'apport total). Pour les sous fraction de l'étiage, il n'y a pas de tendance commune à tous les ETMM, mais la sous fraction « Part. étiage » varie entre 2 et 4 % de l'apport total, et la sous fraction « Dis. étiage » entre 0,5 et 11 % de l'apport total.

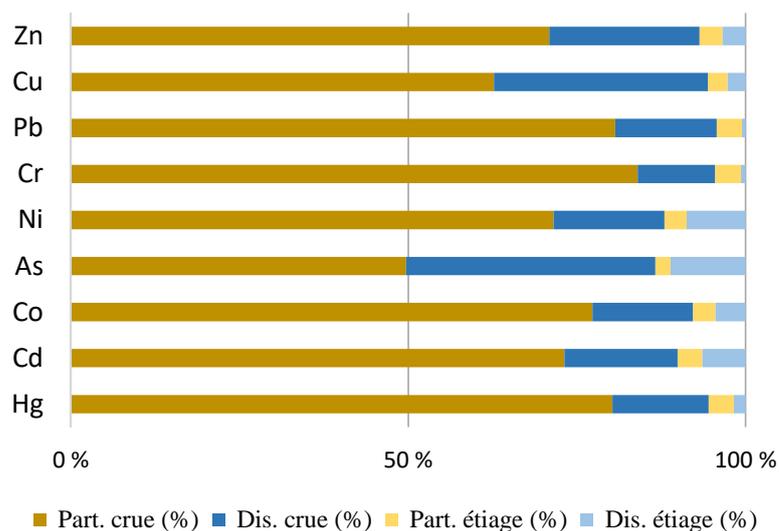


Figure III-13 : Pourcentages d'apports annuels en ETMM de l'Eygoutier pour chaque fraction identifiée

Il apparaît donc que l'attention la plus importante doit être portée aux apports durant les périodes de crue, notamment pour la fraction particulaire, les apports en étiage pouvant être négligés. Des mesures telles qu'envisagées par Hwang et al. (2016) comme la construction de bassins de rétention serait de nature à éviter le transport de particules contaminées en mer.

### III.3 Comparaison et intercomparaisons

#### III.3.1 Les concentrations en ETMM dissous

Afin de comparer les données, les valeurs mesurées dans le Las (Tableau III-5) et dans l'Eygoutier (Tableau III-12) ont été regroupées dans le Tableau III-15 avec les valeurs moyennes en étiage et en crue d'autres fleuves situés aux alentours et de la moyenne des rivières mondiales en étiage.

La première observation qui peut être faite est que les concentrations en ETMM lors de cette étude pour l'Eygoutier sont inférieures à celle obtenues en 2004 par Nicolau et al. (2012) sauf pour Cd en période de crue. On pourrait penser que les rejets d'ETMM dans cette rivière aient diminué entre 2004 et 2017. Cependant lors de l'étude de 2004, le bassin versant n'était que de 25 km<sup>2</sup> car le batardeau au niveau du pont de la Clue était quasi fermé. Il en résulte que le bassin versant, bien que plus petit, était concentré sur la zone la plus urbaine, ce qui peut également expliquer les valeurs plus élevées, car le bassin versant en amont est moins urbanisé et donc moins contaminé. Pour autant, la comparaison avec le Las proche géographiquement et

géologiquement montre que les concentrations en ETMM dissous dans l'Eygoutier y sont toujours plus importantes mis à part pour le chrome pour lequel les concentrations sont similaires. Les activités agricoles et industrielles sont plus importantes sur le bassin versant de l'Eygoutier ce qui pourrait expliquer cette différence. En comparaison avec la moyenne des rivières mondiales (Gaillardet et al., 2003), le Las et l'Eygoutier ont des concentrations supérieures en plomb et en zinc quel que soit le régime, du même ordre de grandeur pour le cobalt, le nickel, le cuivre et l'arsenic, et inférieures quel que soit le régime en cadmium et en chrome.

Tableau III-15 : Concentrations moyennes dissoutes en ETMM (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sauf Hg en  $\text{ng.L}^{-1}$ ) dans le Las et l'Eygoutier en comparaison d'autres fleuves, le Rhône (Ollivier et al., 2011), l'Huveaune et le Jarret (Oursel et al., 2013, 2014), l'Eygoutier en 2004 (Nicolau et al., 2012), les rivières mondiales (Gaillardet et al., 2003).

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Dissous	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\text{ng.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$							
Las étiage	0,018	0,09	0,15	0,03	0,28	0,89	2,83	0,24	0,56	4,3
Las crue	0,017	0,21	0,25	0,07	0,26	1,46	6,37	0,23	0,72	12,6
Eygoutier étiage	0,041	0,33	0,15	0,17	1,2	1,3	8,3	0,9	1,34	13,6
Eygoutier crue	0,033	0,43	0,33	0,13	0,9	2,8	8,1	0,8	2,46	16,8
Rhône étiage	-	0,066	-	-	0,763	2,351	3,595	-	-	-
Rhône crue	-	0,070	-	-	1,057	1,970	2,353	-	-	-
Huveaune étiage	0,008	0,13	-	0,41	2,52	1,72	3,40	-	-	-
Huveaune crue	0,021	0,31	-	0,24	1,59	5,02	17,65	0,74	-	-
Jarret étiage	0,008	0,08	-	0,24	1,70	1,78	4,77	-	-	-
Jarret crue	0,025	0,35	-	0,14	1,12	5,59	18,30	0,68	-	-
Eygoutier 2004 étiage	0,040	0,60	-	-	-	3,49	18,30	-	-	-
Eygoutier 2004 crue	0,006	1,16	-	-	-	3,30	1,31	-	-	-
Rivières mondiales étiage	0,080	0,08	0,7	0,15	0,80	1,48	0,60	0,62	-	32

La comparaison avec les autres fleuves de type méditerranéens (l'Huveaune et le Jarret) ne présente pas de tendance générale notable. La comparaison des variations entre étiage et crue, ne sont pas similaires d'un ETMM à l'autre et d'une rivière à l'autre, il est donc difficile d'en tirer une tendance ou une conclusion générale. L'Huveaune et le Jarret présentent toutefois une augmentation plus marquée des concentrations en Cu et Zn durant la crue par rapport aux autres rivières. Les valeurs trouvées pour le Rhône sont aussi du même ordre de grandeur malgré une différence notable de débit et de taille de bassin versant.

### *III.3.2 Les teneurs en ETMM dans les particules*

Les teneurs en ETMM mesurées dans les MES du Las (Tableau III-7) et de l'Eygoutier (Tableau III-14) ont été regroupées dans le Tableau III-16 avec les valeurs moyennes en étiage et en crue d'autres fleuves situés aux alentours et de la moyenne des rivières mondiales en étiage.

De même que ce que l'on a observé pour les concentrations en ETMM dissous, les teneurs en ETMM dans les particules de l'Eygoutier sont plus faibles que celles mesurées en 2004 sauf pour le chrome et le nickel en étiage qui sont similaires. Les deux hypothèses exposées pour expliquer cette baisse, restent valables.

Les teneurs en ETMM dans les particules sont du même ordre de grandeur entre le Las et l'Eygoutier quel que soit le régime hydrologique (Tableau III-16). De plus, les teneurs observées dans le Las et l'Eygoutier sont globalement du même ordre de grandeur que celles du Rhône, de l'Huveaune et du Jarret. La comparaison entre ces différentes rivières ne permet pas de faire ressortir le comportement particulier de l'un des ETMM étudié. Par rapport à la moyenne des rivières mondiales (Viers et al., 2009), le Las et l'Eygoutier ont des teneurs supérieures en Cd, Pb, Cu et Zn (ETMM d'influence plutôt anthropiques), mais inférieures en Cr, Co, Ni et As (ETMM plutôt d'origine crustale).

Tableau III-16 : Teneurs moyennes en Cd, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Hg (en  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et en  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  Al dans les MES du Las et de l'Eygoutier, dans les MES du Rhône (Ollivier et al., 2011), de l'Huveaune et du Jarret (Oursel et al., 2013, 2014), de l'Eygoutier en 2004 (Nicolau et al., 2012) durant l'étiage et la crue, dans les rivières mondiales (Viers et al., 2009) et dans la couche supérieure de la croûte terrestre UCC (Rudnick & Gao, 2014).

ETMM	Cd $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Pb $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cr $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Co $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Ni $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Zn $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Al $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Particulaire										
Las étiage	3,1	62	50	4,4	22	190	280	6,9	1,2	18
Las crue	1,2	81	67	7,8	35	81	330	11	0,59	45
Eygoutier étiage	1,9	110	51	6,1	20	160	510	11	1,0	31
Eygoutier crue	2,2	150	76	11	38	120	390	17	0,90	68
Rhône étiage	0,85	60	120	18	62	87	280	-	-	80
Rhône crue	0,57	45	88	13	45	43	170	-	-	57
Huveaune étiage	0,80	140	41	8,1	38	110	380	12	-	27
Huveaune crue	0,89	140	57	11	33	160	490	7,6	-	37
Jarret étiage	0,52	43	49	9,0	36	140	490	29	-	32
Jarret crue	0,64	94	54	11	31	130	440	9,4	-	39
Eygoutier 2004 étiage	13	210	-	-	-	240	1600	-	-	-
Eygoutier 2004 crue	7,5	210	78	-	33	250	1000	-	-	-
Rivières mondiales	1,55	61,1	130	22,5	74,5	75,9	208	36,3	-	87
UCC 2014	0,09	17	92	17,3	47	28	67	4,8	0,05	82

### III.3.3 Les facteurs d'enrichissement des ETMM

Le calcul des facteurs d'enrichissements, effectués selon la méthodologie décrite au paragraphe II.6.2, a été appliquée aux particules transportées par le Las et L'Eygoutier. La Figure III-15, présente les facteurs d'enrichissements selon le régime (étiage ou crue) et selon le type





Figure III-14 : Figure III-15 : Moyenne et déviation standard des facteurs d'enrichissement (EF) dans le Las et l'Eygoutier relatif à la teneur en Al et la composition de l'UCC (Rudnick & Gao, 2014) en échelle Log-Log. L'EF durant l'étiage est représenté en en fonction de l'EF durant la crue pour les particules discrètes, MES-GF (bleu) et les particules intégrées MES-TI (orange) dans les cadrants A et B. L'EF dans l'Eygoutier est représenté en en fonction de l'EF le Las pour les particules discrètes, MES-GF (bleu) et les particules intégrées MES-TI (orange) dans les cadrants C et D. La ligne en pointillée représente une distribution équilibrée. Le dégradé de couleur des axes représente les différentes classes d'EF selon Sutherland, 2000 comme indiqué dans la légende

Si l'on compare les deux rivières ( Figure III-15 ; cadrants C et D), on constate que les 3 ETMM suivants (Co, Cr et Ni) présentent un enrichissement faible à modéré dans les deux régimes hydrologiques, ils ne semblent donc pas présenter de risques pour l'environnement quelle que soit la période. A l'opposé, le facteur d'enrichissement du Cd varie de très important à extrêmement fort (EF jusqu'à 150 dans le Las et 80 dans l'Eygoutier). Ces valeurs très importantes pourraient être dues soit à un réel apport en Cd, soit l'utilisation d'une référence (UCC) non adaptée au fond géochimique local. En effet il a déjà été montré que les milieux karstiques constitués de roches calcaires comme la dolomite pouvaient présenter des teneurs en Cd plus forte que l'UCC (Cuculic et al., 2009; Vukosav et al., 2014). Il reste toutefois notable que le Las transporte des particules en étiage nettement plus enrichies que l'Eygoutier et cela est cohérent avec les valeurs en Cd des sédiments en face de l'embouchure du Las dans les travaux de (El Houssainy et al. (2020).

L'arsenic est, dans les deux rivières, enrichi de manière modéré. Le groupe constitué de Pb, Cu et Zn a des valeurs situées entre un enrichissement significatif et très important. Enfin le mercure présente les mêmes enrichissements que le précédent groupe sauf pour les MES<sub>GF</sub> du Las pour lesquelles un enrichissement extrêmement fort a été mesuré.

A partir des données du Tableau III-16, les enrichissements moyens ont été déterminés dans l'Eygoutier, le Las, le Rhône, l'Huveaune, le Jarret et les rivières mondiales, à titre de comparaison. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le Tableau III-17 avec les moyennes des EF dans le Las et l'Eygoutier par temps sec et temps de pluie dans les MES<sub>GF</sub> et MES<sub>TI</sub>.

Tableau III-17 : Comparaison des facteurs d'enrichissement (EF) de l'Eygoutier et du Las issus des calculs sur les MES<sub>GF</sub> du Tableau III-16 avec le Rhône, l'Huveaune et le Jarret et les rivières mondiales en régime d'étiage et de crue

Régime	Paramètre	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg
étiage	<b>Eygoutier</b>	<b>57</b>	<b>18</b>	<b>1,5</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>5,8</b>	<b>52</b>
	<b>Las</b>	<b>154</b>	<b>17</b>	<b>2,5</b>	<b>1,2</b>	<b>2,1</b>	<b>31</b>	<b>19</b>	<b>6,5</b>	<b>104</b>
	Rhône	10	3,6	1,3	1,1	1,3	3,2	4,3	-	-
	Huveaune	27	25	1,4	1,4	2,4	11	17	7,8	-
	Jarret	15	6,4	1,4	1,3	1,9	13	19	15	-
	Rivières mondiales	16	3,4	1,3	1,2	1,5	2,5	2,9	7,1	-
crue	<b>Eygoutier</b>	<b>29</b>	<b>11</b>	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>1,0</b>	<b>5,1</b>	<b>7,0</b>	<b>4,3</b>	<b>21</b>
	<b>Las</b>	<b>23</b>	<b>8,6</b>	<b>1,3</b>	<b>0,8</b>	<b>1,3</b>	<b>5,2</b>	<b>8,9</b>	<b>4,1</b>	<b>21</b>
	Rhône	9,1	3,8	1,4	1,1	1,4	2,2	3,6	-	-
	Huveaune	22	19	1,3	1,4	1,5	13	16	3,5	-
	Jarret	15	11	1,2	1,4	1,4	10	14	4,0	-

Pour Cr, Co et Ni, tous les facteurs d'enrichissements moyens sont inférieurs à 2,5, ce qui signifie que ces métaux ne présentent pas d'apport anthropique. Pour Cd, Pb, Cu et Zn, les facteurs d'enrichissement dans le Las et l'Eygoutier sont nettement plus importants que dans le Rhône, que ce soit à l'étiage ou en crue. En comparaison de l'Huveaune et du Jarret, on n'observe pas de tendance générale, mais les valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui pourrait indiquer un même type de contamination pour Pb, Cu Zn et As à l'étiage, alors que pour Cd, un apport spécifique est de nouveau pointé. Pour ce qui est du régime de crue aucune tendance n'émerge. Enfin en comparaison des rivières mondiales le Las et l'Eygoutier sont nettement plus anthropisés en Cd, Pb, Cu et Zn. Ceci est probablement dû à la taille du bassin versant et à la proportion de zone urbaine. Quoiqu'il en soit en moyenne, il n'est pas observé de réelle différence entre le Las et l'Eygoutier sauf pour Cd, Cu et Hg en étiage (Tableau III-17).

### III.3.4 Comparaison des coefficients de distributions ( $K_D$ ) des ETMM dans les deux rivières

La distribution des ETMM entre les fractions dissoute et particulaire a été étudiée au travers du calcul du coefficient de distribution ( $K_D$ ), comme décrit au paragraphe II.6.3. La Figure III-16 représente le % d'ETMM particulaire (As, Cr, Cu et Pb) en fonction de la quantité de MES. Ceci permet de tracer les courbes de  $K_D$  théoriques ( $\text{Log } K_D = 3 \text{ à } 7$ ) et de placer les valeurs de  $K_D$  obtenues pour les mesures discrètes en période de crue et d'étiage dans le Las et l'Eygoutier. Enfin la macro Solver d'Excel®, permet de tracer pour chaque ETMM le  $K_D$  optimisé. Sur la Figure III-16 ne sont représentés que quelques éléments modèles d'un

comportement typique, la totalité des éléments étant représentés en annexe 1. L'arsenic est le métal qui présente les  $\log K_D$  les plus faibles autour de 4.6 pour le Las et 4.2 dans l'Eygoutier. Le cuivre (comme le zinc et le cadmium), présente un  $\log K_D$  autour de 5, pour le chrome les valeurs sont autour de 5.5 et pour le plomb (comme pour le mercure) les valeurs sont autour de 6. Le  $K_D$  reflète l'affinité d'un ETMM vis-à-vis des particules, plus le  $K_D$  est grand plus l'ETMM aura d'affinité avec la fraction particulaire.

Dans les deux rivières étudiées, pour Cr et Zn (et Co seulement dans le Las), le  $K_D$  optimisé est similaire entre l'étiage et la crue (Figure III-16). Ceci semble indiquer que les changements de qualité des particules entre l'étiage et la crue n'affecte pas leur répartition entre les deux fractions. Le cuivre présente une diminution de  $K_D$  entre la période d'étiage et celle de crue. Le cuivre est connu pour avoir une grande affinité pour la matière organique. Or le teneur en carbone organique diminue sur les particules, tandis que la concentration en COD augmente (Tableau III-3 et Tableau III-10), ceci peut expliquer la diminution du  $K_D$  ainsi observée entre les périodes d'été dans le Las et l'Eygoutier (Figure III-16). Cette observation est également valable pour le cadmium et le mercure (annexe 1). Cela a déjà été montré pour le mercure par Turner et al. (2001). Pour l'arsenic, le plomb (Figure III-16) ou le nickel et le cobalt (annexe 1) on observe un comportement inverse, une augmentation des  $K_D$  entre la période d'étiage et celle de crue. On observe également une augmentation de la teneur en aluminium particulaire dans les MES (Tableau III-7 et Tableau III-14). Cet aluminium est représentatif d'une augmentation de la présence de particules minérales de type argiles issues du lessivage des roches et des sols. Il est donc probable que ces ETMM présentent une affinité plus importante pour ce type de phase. On observe que le pourcentage d'ETMM augmente avec la concentration en MES en suivant le  $K_D$  optimisé de chaque ETMM. Ainsi l'apport en ETMM particulaire devient supérieur à l'apport dissous lorsque la concentration en MES dépasse 20, 15, 3 et 1  $\text{mg.L}^{-1}$  respectivement pour As, Cu, Cr et Pb dans le Las et lorsqu'elle dépasse 38, 17, 3 et 2  $\text{mg.L}^{-1}$  respectivement pour As, Cu, Cr et Pb dans l'Eygoutier. Il apparait donc clairement que lorsque la rivière est en crue, l'apport en Cr et Pb se fera principalement dans la fraction solide.

Las

Eygoutier

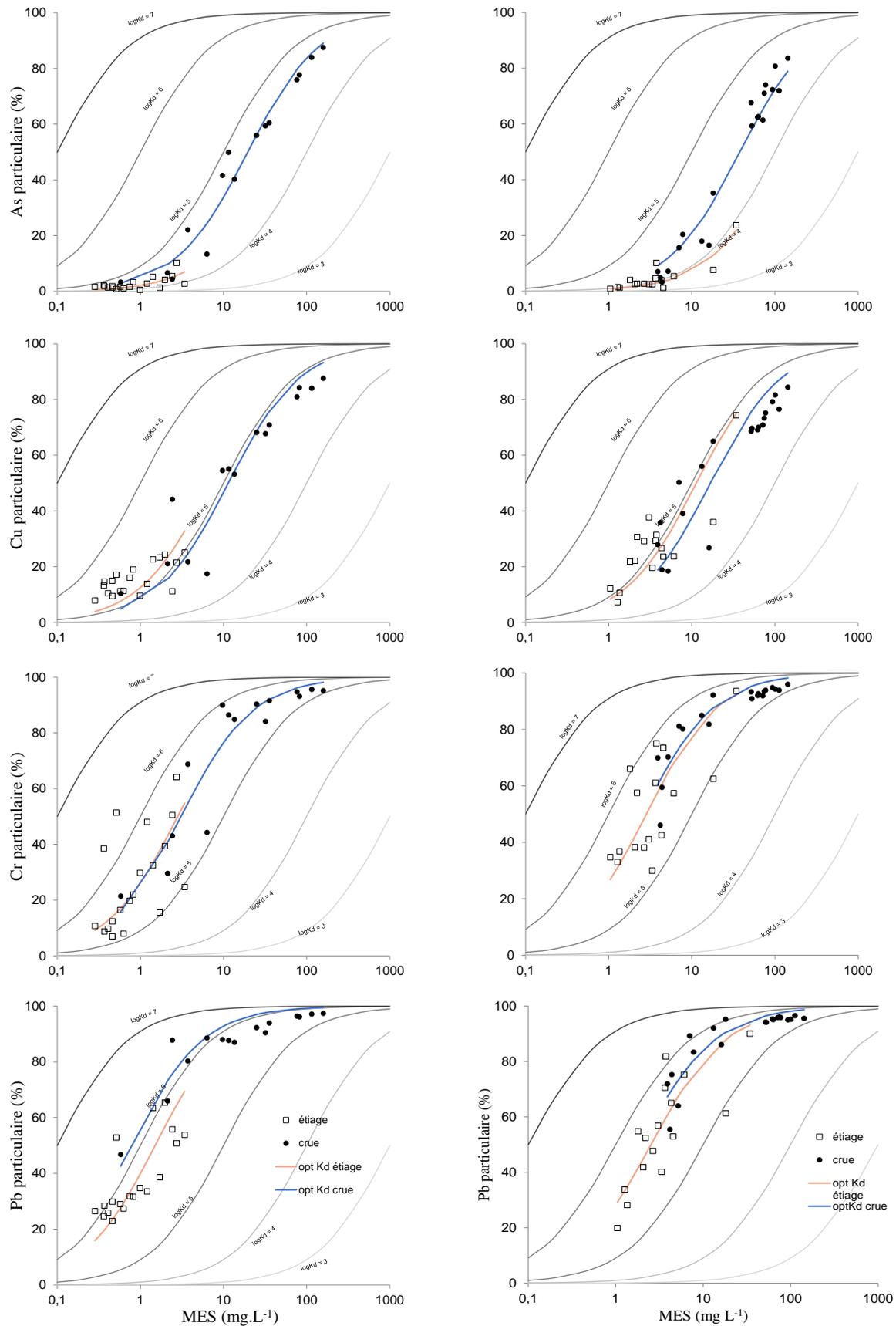


Figure III-16 : Coefficient de distribution ( $K_D$ ) dans le Las et l'Eygoutier pour As, Cu, Cr et Pb. Les disques noirs représentent la crue ; les carrés blancs l'étiage, la courbe orange le  $K_D$  optimisé à l'étiage et la ligne bleue le  $K_D$  optimisé en crue.

La Figure III-17 représente les  $\log K_D$  moyens dans le Las et l'Eygoutier en régime d'étiage et de crue. Les valeurs  $K_D$  sont comparées à celle de la rivière Chesterville (Miller et al., 2003), pour laquelle le même type de données est disponible.

La Figure III-17, permet de distinguer différents groupes d'éléments (i) les éléments fortement attachés aux particules (Pb, Cr, Hg) ; (ii) les éléments moyennement attachés aux particules (Cd, Zn et Cu) ; (iii) les éléments faiblement attachés aux particules (As). Le plomb, le chrome et le mercure possèdent des  $\log K_D$  supérieurs à 5,5 quel que soit le régime hydrologique, alors que dans la rivière Chesterville seul le plomb est dans ce groupe (le mercure n'a pas été analysé). Le cadmium, le zinc et le cuivre possèdent un  $\log K_D$  moyen compris entre 4,5 et 5,5. Enfin, l'arsenic présente les  $\log K_D$  les plus faibles entre 4 et 4,7. Pour le Las et l'Eygoutier, les  $K_D$  de As, Ni, Co, Cr et Pb en période de crue sont supérieurs ou égaux à ceux en étiage alors que pour Zn, Cu et Hg c'est l'inverse. Seul Cd présente un comportement contrasté entre les deux rivières. Pour ce qui est de la rivière Chesterville (Miller et al., 2003) tous les  $K_D$  en crue sont inférieurs à ceux de l'étiage. Ceci illustre la grande dépendance des  $K_D$  à divers paramètres environnementaux (Benoit & Rozan, 1999; Cobelo-García et al., 2004). Il n'en reste pas moins que Pb et Hg sont les ETMM qui ont le plus tendance à être associé à la fraction solide alors que As et Ni sont ceux qui le sont moins (Mason, 2013).



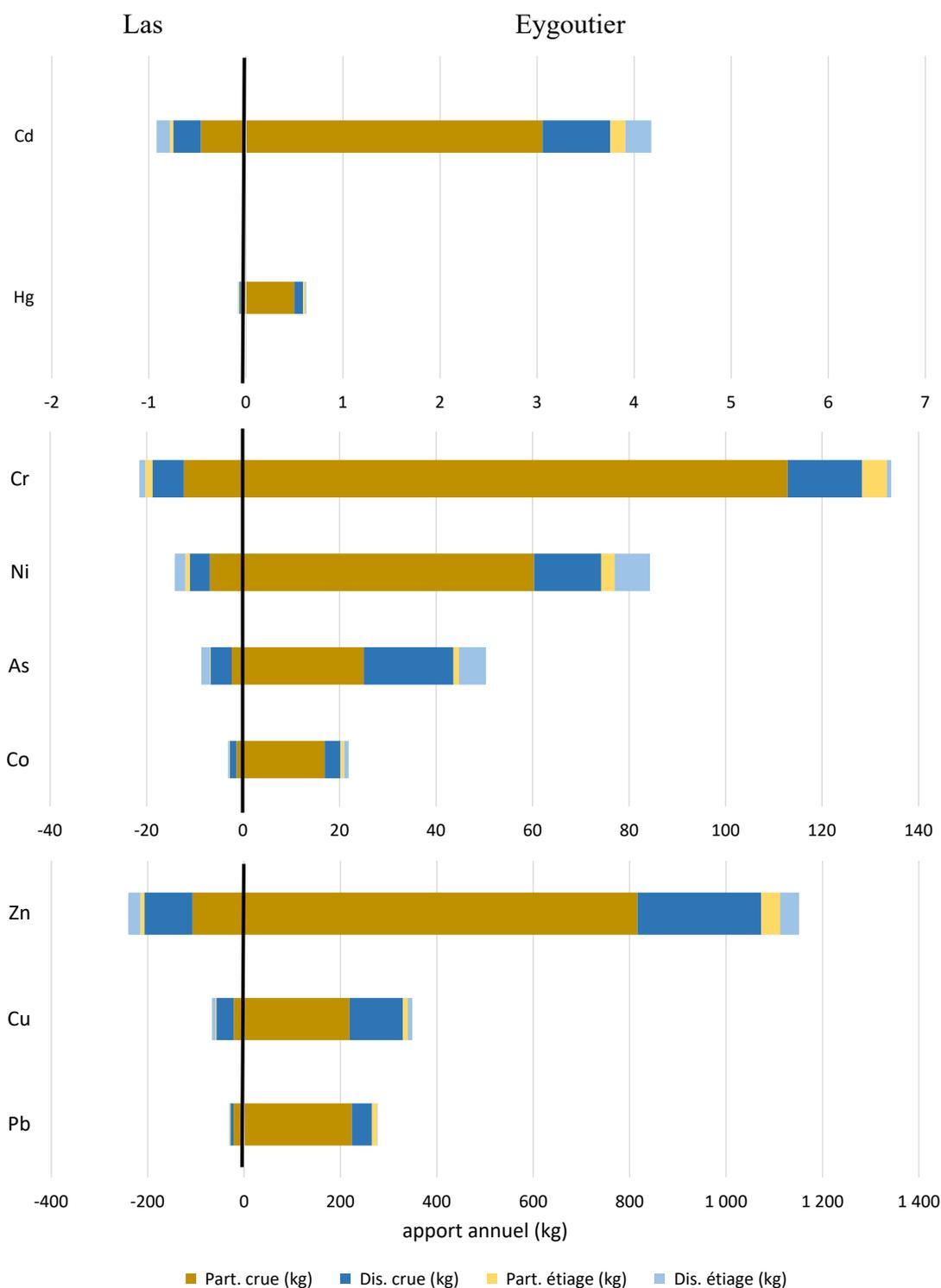


Figure III-18 : Comparaison des apports annuels du Las (à gauche) et de l'Eygoutier (à droite) pour les 8 ETMM étudiés

La Figure III-18 montre que les apports par temps de crue sont prépondérants. La visualisation sous forme d'histogramme empilé à 100 % présenté en Figure III-19 permet de mieux appréhender les différentes proportions. Si l'on considère la totalité des apports pour chaque ETMM, le régime de crue a apporté au minimum 78 % de l'apport annuel (As dans le Las) et jusqu'à

96 % de l'apport annuel en Cr et Pb dans l'Eygoutier. Si l'on ne s'intéresse qu'à la fraction particulaire en régime de crue, elle varie entre 27 % de l'apport annuel (As dans le Las) et 84 % de l'apport annuel Cr dans l'Eygoutier. Dans l'Eygoutier, la fraction particulaire en régime de crue est donc l'apport prépondérant quel que soit l'ETMM considéré. Dans le Las, la fraction particulaire en régime de crue est l'apport prépondérant pour tous les ETMM sauf pour Co, Cu, et .As.

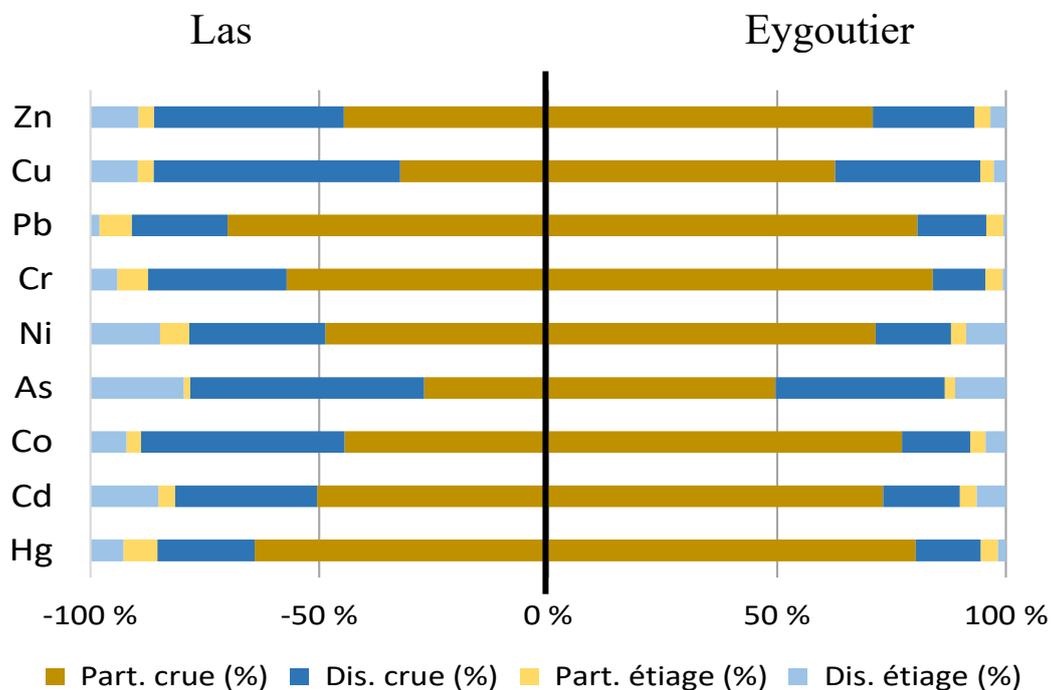


Figure III-19 : Comparaison des pourcentages d'apports en ETMM (particulaire et dissous) en régime d'étiage et de crue entre le Las et l'Eygoutier.

### III.3.5.2 Les flux spécifiques

Afin de pouvoir comparer les flux d'ETMM particulaires et dissous à ceux d'autres fleuves, il est nécessaire de calculer un flux spécifique, c'est-à-dire rapporté à la taille du bassin versant de chaque fleuve. Le flux spécifique s'exprime donc en  $\text{g}\cdot\text{an}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ . La Figure III-20 présente les flux spécifiques du Las et de l'Eygoutier en comparaison avec ceux du Rhône en 2002, du Jarret de l'Huveaune entre 2009 et 2011 et de l'Eygoutier en 2004.

La comparaison entre les flux spécifiques dans l'Eygoutier lors de cette étude avec celle réalisée en 2004 par Nicolau et al. (2012) montre, en période de crue, des similitudes dans les flux spécifiques particulaires, en revanche, les flux spécifiques dissous mesurés lors de notre étude sont entre 3 fois (Cd et Zn) et 10 fois (Cu et Pb) plus importants. Aucune explication satisfaisante n'a pour le moment permis d'expliquer cette différence.

Pour les deux bassins versants étudiés dans ce travail, le Las et l'Eygoutier, les flux spécifiques observés sont assez différents malgré des tailles de bassins versants assez proches (60 km<sup>2</sup> pour le Las et 70 km<sup>2</sup> pour l'Eygoutier). Durant l'étiage les flux spécifiques dissous sont similaires et les flux spécifiques particuliers plus important du fait d'une concentration en MES plus importante. En crue, les flux spécifiques dans l'Eygoutier sont nettement supérieurs à ceux du Las. Ceci s'explique par des concentrations en ETMM dissous, un volume écoulé et une concentration en MES plus importantes dans l'Eygoutier.

Les flux spécifiques dissous en période de crue sont maximum pour l'Eygoutier durant cette étude pour Zn, Cu et Pb, respectivement 3 700, 1 600 et 600 g.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>, et équivalent au Rhône pour Ni (environ 200 kg.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>). Cela représente un flux spécifique en Zn, Cu et Pb respectivement 9, 5 et 36 fois plus important dans l'Eygoutier par rapport au Rhône, soulignant un apport spécifique à ce bassin versant durant les périodes de crue (Figure III-20). Cependant en période d'étiage, les flux spécifiques dissous les plus importants sont observés dans le Rhône pour Cu et Pb (respectivement 900 et 35 g.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>), dans le Jarret pour Ni et Co (respectivement 510 et 73 g.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>) et dans l'Eygoutier durant cette étude pour d (3,8 g.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>) (Figure III-20).

Les flux spécifiques particuliers en période de crue les plus importants sont observés pour le Rhône et l'Eygoutier pour Zn, Cu et Pb (entre 3 000 et 15 000 g.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>) et seulement pour le Rhône pour Ni (4 200 g.an<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup>). Ainsi, bien que les teneurs en ETMM mesurées dans les MES sont relativement proches (variation d'un facteur 3 au maximum), les flux spécifiques du Rhône et de l'Eygoutier sont similaires et nettement supérieurs à ce qui est observé pour le Las. La grande différence d'apport en MES rapportée à la taille du bassin versant permet en partie d'expliquer cela. Il en résulte que la prise en compte des petits fleuves côtiers et notamment les apports dans la fraction particulière pourrait conduire à une réévaluation des apports globaux à la mer Méditerranée comme précédemment suggéré par (Nicolau et al., 2012). Mais cela doit prendre en compte la concentration en MES dans l'estimation de ces apports comme facteur important.

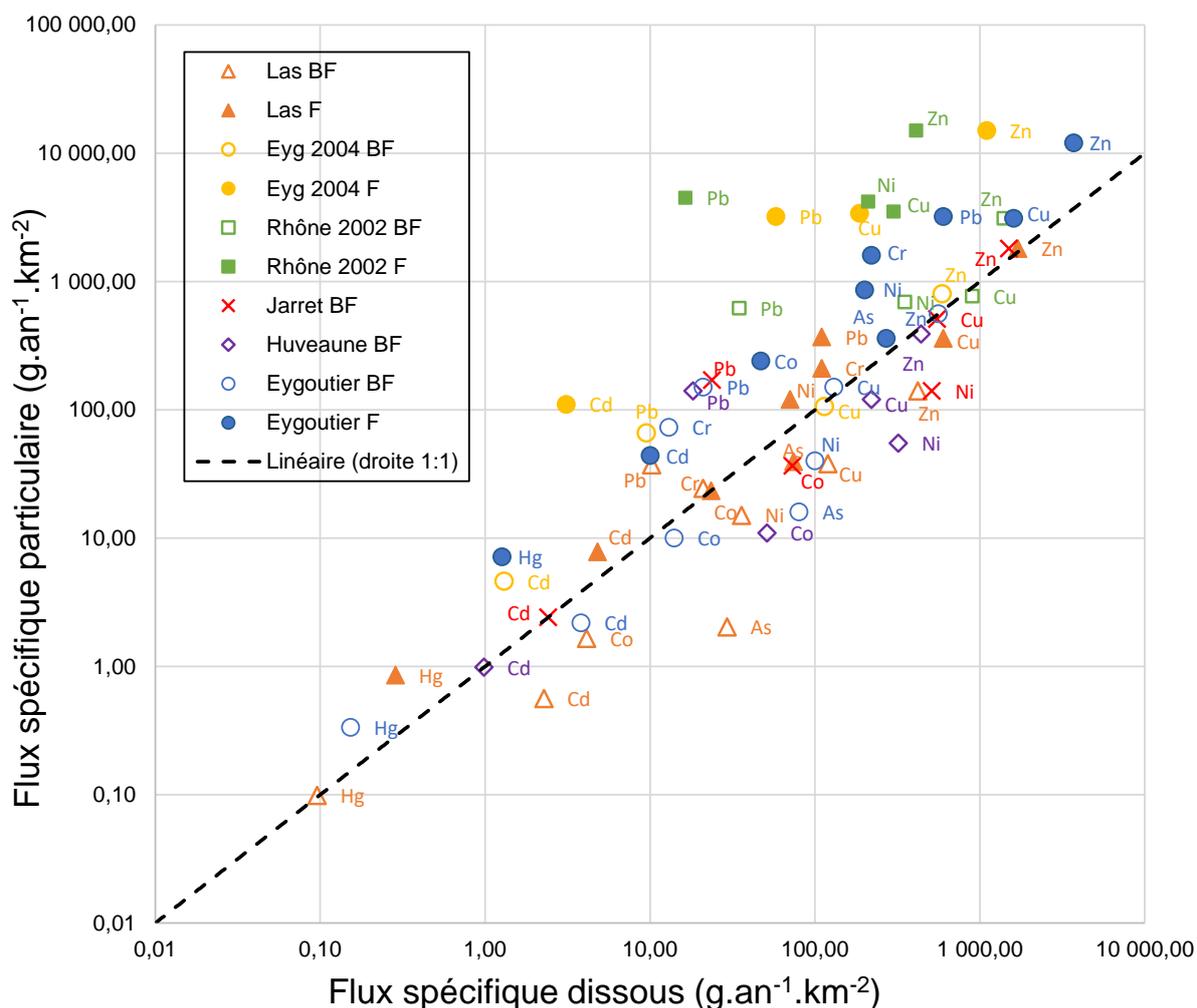


Figure III-20 : Comparaison des flux spécifiques d'ETMM dissous et particulaires dans le Las et l'Eygoutier avec l'Eygoutier en 2004 (Nicolau et al., 2012), le Jarret et l'Huveaune (Oursel et al., 2013), et le Rhône en 2002 (Ollivier et al., 2011). La ligne pointillée représente la droite 1 : 1. Les formes pleines représentent les périodes de crues, les formes vides les périodes d'étiage.

### III.4 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, plusieurs remarques concernant les ETMM peuvent être formulées :

- Les NQE-MA pour le cuivre dissous sont dépassées dans le Las en crue et pour le cuivre, le zinc et l'arsenic à l'étiage et en crue dans l'Eygoutier.
- Dans le Las, le niveau S1 est dépassé pour les teneurs moyennes en cadmium, nickel et mercure dans les MES<sub>GF</sub> à l'étiage et pour la teneur moyenne en zinc dans les MES<sub>GF</sub> en crue dans le Las. Le niveau S1 est dépassé pour les teneurs moyennes en cadmium et mercure dans les MES<sub>GF</sub> à l'étiage. De plus, le niveau S1 est dépassé pour les teneurs moyennes en plomb, cuivre et zinc dans les MES<sub>GF</sub> et MES<sub>TI</sub> à l'étiage et en crue.

- Dans l'Eygoutier, le niveau S1 est dépassé pour les teneurs moyennes en Pb, Cu et Zn quel que soit le régime et le moyen de collecte des particules.
- Dans les deux rivières, les facteurs d'enrichissements sont extrêmement forts pour le cadmium et le mercure à l'étiage et très importants en crue. Ils sont significatifs pour le plomb, le cuivre et le zinc, modérés pour l'arsenic et faibles pour le chrome, le cobalt et le nickel.
- Dans les deux rivières, les coefficients de distribution montrent que le mercure et le plomb ont la plus forte affinité avec la phase particulaire alors que l'arsenic et le nickel ont la plus faible affinité.
- Les apports en MES sont environ 4 fois plus importants dans l'Eygoutier par rapport au Las ce qui se reflète sur l'apport en ETMM particulaires notamment durant la crue.
- Les apports en ETMM se font principalement durant la crue dans la fraction particulaire pour tous les ETMM dans l'Eygoutier et pour tous les ETMM dans le Las sauf pour l'arsenic et le cuivre pour lesquels les apports se font préférentiellement (à plus de 50 %) durant la crue dans la fraction dissoute.
- Les apports dissous en étiage varient entre 2 % pour Pb et 20 % pour As dans le Las et entre 0,5 % pour Pb et 11 % pour As dans l'Eygoutier.
- Les apports particulaires varient entre 1 % pour As et 7 % pour Hg dans le Las et entre 2 % pour As et 4 % pour Hg dans l'Eygoutier.

Les différents dépassements réglementaires montrent qu'une attention particulière doit être portée aux apports du Las et de l'Eygoutier quant à leurs concentrations dissoutes et leurs teneurs dans les particules de certains ETMM.

Ainsi, le cadmium et le mercure ont des teneurs dans les particules ( $MES_{GF}$ ) en étiage supérieures au seuil réglementaire et un facteur d'enrichissement extrêmement fort, cependant leurs apports dans la fraction particulaire à l'étiage moins de 7 % des apports dans le Las et 4 % des apports dans l'Eygoutier, il en résulte que l'apport en particules durant l'étiage ne représente pas le plus grand des risques de contamination pour la rade de Toulon.

En revanche les dépassements du niveau S1 pour Pb, Cu et Zn dans les MES de l'Eygoutier que ce soit en crue ou à l'étiage peuvent représenter un risque. En effet, l'apport particulaire total en Pb représente 84 % de l'apport total en Pb dans l'Eygoutier. Pour Cu et Zn, 100 % des apports se font avec des dépassements des seuils réglementaires (NQE-MA et niveau S1). On a dans ces cas des apports majoritaires qui associés à des concentrations

et teneurs dépassant les seuils réglementaires peuvent engendrer des risques de contamination dans les sédiments de la rade de Toulon.

Ces différents éléments devraient conduire à une recherche de solutions pour limiter les apports en cuivre et zinc pour lesquels les dépassements sont permanents. Pour le plomb dont les dépassements sont limités à la fraction particulaire mais dont la toxicité est plus importante, une limitation des apports particuliers notamment en crue s'avère nécessaire. Pour ce qui est du mercure et du cadmium, une recherche des sources pourrait aider à en limiter l'impact sans pour autant que ce soit crucial. Enfin le chrome et le nickel n'ont présenté des dépassements que pour quelques maximums dans les MES<sub>GF</sub> dans les deux rivières et un facteur d'enrichissement inférieur à 2,5 n'indiquant pas de risques potentiels pour l'environnement.

## Chapitre IV. Les apports par aérosols

### IV.1 Les données météorologiques

Durant la période de juillet 2019 à juillet 2020, un total de 517 mm de précipitations a été enregistré. Les dépôts atmosphériques secs représentent  $9,3 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  et ceux humides  $4,7 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . En tenant compte de la surface de chaque partie de la rade, les volumes d'eau de pluie et les masses de MES amenés à la rade ont été calculés et sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Volume et masse de particules apportés par les aérosols

	juillet 2019 - 2020			
	Petite Rade		Grande Rade	
	secs	humides	secs	humides
volume ( $\times 10^6 \text{ m}^3$ )	-	5,1	-	12
MES ( $\times 10^6 \text{ g}$ )	92	47	219	111
précipitations (mm)		517		517

On considère que les apports du Las n'influencent que la petite rade et l'Eygoutier seulement la grande rade. Dans ces conditions, les apports en eau de pluie directement à la rade (Tableau IV-1) sont inférieurs en comparaison aux apports liquides du Las et de l'Eygoutier en crue, rapportés aux volumes de précipitations (Tableau III-2 et Tableau III-9). De même, en période de crue, l'apport de MES par les rivières est 5 à 10 fois plus important que l'apport direct par les particules de l'eau de pluie. Ceci semble tout à fait normal étant donné que la rivière va se charger en particules lessivées par l'eau de pluie durant la crue.

En période sèche en revanche, les aérosols secs apportent environ deux fois plus de particules à la rade par rapport aux rivières (Tableau III-2 et Tableau III-9).

Afin de pouvoir éventuellement rapporter certaines caractéristiques des aérosols à leur origine, il est nécessaire de connaître les directions des vents dominants et leurs vitesses. Le Tableau IV-2 récapitule les vents dominants en pourcentage et les vitesses moyennes enregistrées pour chaque période de prélèvement sec. Les vents dominants identifiés sont : (i) le Mistral (Direction O-NNO) pour 30 à 60 % du temps, avec un maximum en fin d'hiver et des vitesses moyennes autour de  $30 \text{ km.h}^{-1}$ , (ii) le vent d'Est (Direction ENE-ESE) pour 20 à 40 % du temps de septembre à mai avec des vitesses moyennes entre 15 et  $30 \text{ km.h}^{-1}$  et (iii) un vent

de sud (Direction SSE-SSO) entre 10 et 30 % du temps avec des vitesses moyennes entre 12 et 18 km.h<sup>-1</sup>.

Tableau IV-2 : Direction principale du vent et vitesse moyenne durant chaque période de prélèvement d'aérosols secs entre juillet 2019 et juillet 2020

Période	date début	date fin	Direction			Vitesse moyenne		
			O-NNO	ENE-ESE	SSE-SSO	km/h	km/h	km/h
			% mistral	% est	% sud	mistral	est	sud
DRY P1	16/07/2019	28/08/2019	28	2	28	28	15	15
DRY P2	28/08/2019	24/10/2019	35	21	23	31	30	14
DRY P3	24/10/2019	18/12/2019	42	22	24	30	27	18
DRY P4	18/12/2019	20/01/2020	27	15	33	37	28	13
DRY P5	27/01/2020	02/03/2020	63	17	11	36	17	15
DRY P6	03/03/2020	05/05/2020	22	37	24	34	21	14
DRY P7	06/05/2020	07/06/2020	38	9	25	26	31	16
DRY P8	08/06/2020	21/07/2020	37	0	21	32	0	12

## IV.2 Le carbone et l'azote dissous et particulaire

### IV.2.1 Les concentrations

Le Tableau IV-3 présente les concentrations moyennes en carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP<sup>W</sup> rapporté au volume d'eau et COP rapporté à la masse de particules) ainsi qu'en azote dissous (ND), organique dissous (NOD) et particulaire (NP<sup>W</sup> et NP) dans les aérosols secs et humides. Pour les aérosols secs, le COD, ND et NOD font référence à la fraction solubilisable dans de l'eau ultra-pure. Comme pour les rivières, on note que la variabilité de ces différents paramètres est forte. Cela traduit probablement une variabilité d'origine des aérosols et des événements météorologiques précédents chaque observation.

Les teneurs en COP et NP peuvent être comparées aux mesures faites dans le cadre du réseau MOOSE au Cap Ferrat (juin 2016 à juin 2017) à 133 km à l'est de notre station et au Frioul (juillet 2017 à juillet 2018) à 50 km à l'ouest de notre station. Au Cap Ferrat les teneurs en COP sont en moyenne respectivement de 200 et 300 mg<sub>C</sub>.g<sup>-1</sup> dans les aérosols secs et humides et les teneurs en NP sont respectivement de 15 et 17 mg<sub>N</sub>.g<sup>-1</sup>. Au Frioul, dans les aérosols secs les valeurs sont de 78 mg<sub>C</sub>.g<sup>-1</sup> et 5 mg<sub>N</sub>.g<sup>-1</sup>. Les valeurs de notre station sont donc comprises entre celles du Frioul et du Cap Ferrat pour les aérosols secs. Pour ce qui concerne le dissous dans les aérosols humides, au Cap Ferrat les moyennes mesurées sont de 1,7 mg<sub>C</sub>.L<sup>-1</sup> et

1,7 mg<sub>N</sub>.L<sup>-1</sup>, pour le COD et et NOD respectivement, ce qui représente des concentrations nettement plus élevées que celle observées dans notre étude notamment en azote.

Tableau IV-3 : Concentrations moyennes en Carbone organique dissous et particulaire, azote dissous, azote organique dissous et azote particulaire dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et juillet 2020 en comparaison de celles mesurés au Cap Ferrat en 2016-2017. "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "α\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

	Carbone Organique						Azote			
	Dissous		Particulaire		Dissous		Organique Dissous		Particulaire	
	COD mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	COP <sup>w</sup> mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	COP <sup>w</sup> mg <sub>C</sub> .L <sup>-1</sup>	COP mg <sub>C</sub> .g <sup>-1</sup>	ND mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	NOD mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	NOD mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	NP <sup>w</sup> mg <sub>N</sub> .L <sup>-1</sup>	NP mg <sub>N</sub> .g <sup>-1</sup>	
La Seyne	Aérosols α moyenne	2,2	-	130	0,76	0,28	-	-	5,4	
	secs α sd	0,56	-	88	0,35	0,16	-	-	4,1	
	* min - max	1,1 - 2,8	-	34 - 280	0,33 - 1,3	0,17 - 0,51	-	-	1,3 - 11	
La Seyne	Aérosols α moyenne	1,0	0,63	89	0,81	0,39	0,048	0,048	7,2	
	humides α sd	0,48	0,70	53	0,53	0,30	0,050	0,050	4,9	
	* min - max	0,22 - 3,2	0,02 - 3,7	25 - 420	0,30 - 3,0	0,09 - 2,6	0,00 - 0,26	0,00 - 0,26	2,2 - 17	
Cap Ferrat	Aérosols α moyenne	-	-	200	-	-	-	-	15	
	secs α sd	-	-	98	-	-	-	-	7,7	
Cap Ferrat	Aérosols α moyenne	1,7	-	300	2,7	1,7	-	-	17	
	humides α sd	1,4	-	120	2,3	1,5	-	-	4,2	

## IV.2.2 L'apport annuel

Pour les aérosols, l'apport à la rade est exprimé en unité de masse par unité de surface ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ). La Figure IV-1, présente les apports annuels en carbone organique ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) et azote (N) dans les aérosols humides et secs séparés entre les fractions dissoutes et particulaires. On observe que le  $\text{C}_{\text{org}}$  et N sont principalement apportés dans la fraction dissoute dans les aérosols humides (eau de pluie). Pour les apports secs, l'apport est sous forme particulaire mais 32 % du  $\text{C}_{\text{org}}$  et 77 % de N sont solubilisables (solubilisation 30 min dans l'eau ultra-pure).

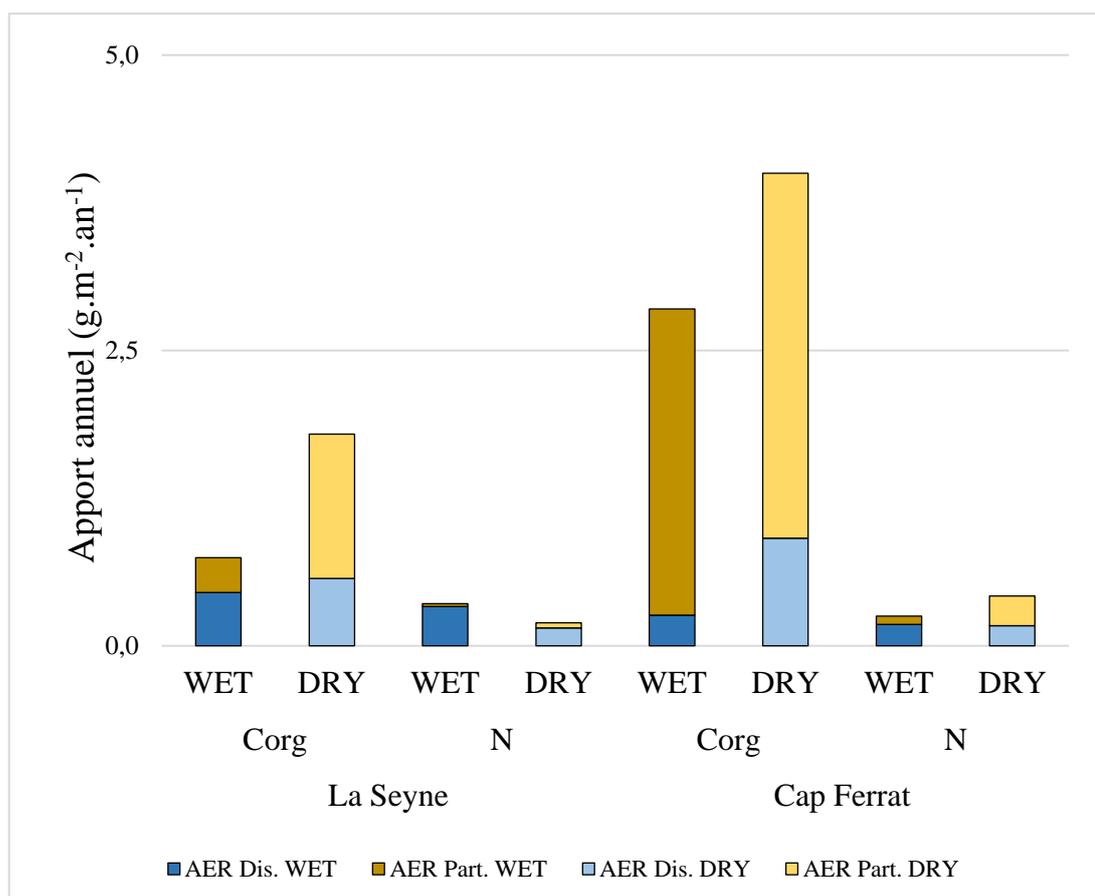


Figure IV-1 : Comparaison entre les apports annuels (en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) en carbone organique et azote dans les aérosols secs (DRY) et humides (WET) dans les fractions dissoutes (bleu) et particulaires (marron) entre les dépôts du site de la Seyne et ceux du Cap Ferrat

En comparant ces résultats à ceux observés par le réseau MOOSE au Cap Ferrat entre octobre 2016 et mai 2017, on note que les apports sont assez différents en quantité comme en proportion. Les apports en  $\text{C}_{\text{org}}$  à la Seyne sont nettement inférieurs notamment dans la fraction particulaire. On aurait pu s'attendre à un apport plus important pour la zone urbaine de Toulon-La Seyne par rapport au Cap Ferrat et ce n'est pas le cas.

### IV.3 Les éléments majeurs

Les éléments majeurs n'ont pu être mesurés que dans les fractions dissoutes (eau de pluie et fraction solubilisable des aérosols secs). Les données sont présentées en annexe 4, mais ne seront pas décrites dans le manuscrit.

### IV.4 Les éléments traces métalliques et métalloïdes dissous et particuliers

#### *IV.4.1 Les concentrations*

Les concentrations en ETMM dissous sont présentées dans le Tableau IV-4 et les concentrations en ETMM particuliers dans le Tableau IV-5. Dans les aérosols humides les concentrations dissoutes rencontrées sont en moyennes assez faibles mais la variabilité peut être assez importante et même parfois supérieure à un ordre de grandeur. En comparaison des NQE-MA et NQE-CMA, Cd, Cr, Ni, As et Hg ne présente pas de dépassements. Pour Pb, un seul dépassement de la NQE-CMA est observé dans la fraction soluble des aérosols secs. En revanche pour Cu et Zn les NQE-MA sont dépassées dans la fraction soluble et plusieurs mesures la dépassent dans l'eau de pluie (Tableau IV-4). Les valeurs mesurées dans la fraction dissoute de l'eau de pluie sont toutes inférieures aux mesures de Guieu et al. (1997) prélevées dans différents sites côtiers méditerranéens. La différence la plus importante étant pour le plomb ce qui est sans doute à rapprocher de l'arrêt de l'essence plombée au début des années 2000 (Heimbürger et al., 2010). En revanche les concentrations particulières en Al, Co, Cu et Cd mesurées à la Seyne (Tableau IV-5) ont des valeurs supérieures et celles en Pb sont équivalentes à celles de Guieu et al. (1997).

Tableau IV-4 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dissous dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020. Comparaison avec les concentrations seuils des normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. Les valeurs dissoutes dans les aérosols secs se rapportent à la fraction solubilisable dans de l'eau mQ.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Dissous	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>
Aérosols secs	α moyenne 0,021 α sd 0,010 * min - max 0,006 - 0,035	0,53 0,51 0,061 - 1,5	0,085 0,025 0,052 - 0,12	0,043 0,013 0,025 - 0,058	0,46 0,30 0,15 - 1,0	3,6 1,5 1,4 - 5,6	11 6,5 3,7 - 24	0,043 0,013 0,029 - 0,065	0,92 0,40 0,52 - 3,4	13 4,5 6,5 - 19
Aérosols humides	α moyenne 0,016 α sd 0,011 * min - max 0,004 - 0,039	0,087 0,065 0,008 - 0,54	0,04 0,02 0,012 - 0,23	0,03 0,02 0,003 - 0,071	0,24 0,16 0,06 - 1,6	0,64 0,35 0,09 - 2,6	6,40 5,40 0,34 - 19	0,05 0,03 0,015 - 0,11	7,50 6,70 2,0 - 23	3,9 2,7 0,64 - 20
NQE-MA	0,25	1,2	3,4	-	4	1	7,8	0,83	-	-
NQE-CMA	1,5	14	-	-	34	-	-	-	70	-

Tableau IV-5 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les particules d'aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020 rapportées au volume. Comparaison avec le niveau SI. "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. Les valeurs particulières dans les aérosols secs se rapportent à la fraction solubilisable dans de l'eau mQ.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al
Particulaire	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>	ng.L <sup>-1</sup>	µg.L <sup>-1</sup>
Aérosols secs	α moyenne 0,052 α sd 0,035 * min - max 0,014 - 0,12	8,3 6,6 2,6 - 21	3,1 1,4 1,2 - 5,6	0,27 0,14 0,082 - 0,48	1,6 1,0 0,51 - 3,5	15 9,1 5,4 - 31	32 19 15 - 69	0,32 0,21 0,10 - 0,62	8,6 4,2 3,8 - 67	985 474 300 - 1600
Aérosols humides	α moyenne 0,013 α sd 0,013 * min - max 0,000 - 0,045	1,9 2,1 0,055 - 7,0	0,94 0,83 0,049 - 6,0	0,12 0,13 0,003 - 0,42	0,59 0,46 0,031 - 1,5	2,8 3,0 0,080 - 21	6,3 6,6 0,18 - 22	0,098 0,089 0,004 - 0,26	5,5 3,1 1,1 - 26	529 601 10 - 2100

Les teneurs en ETMM dans les particules d'aérosols secs et humides sont présentées dans le Tableau IV-6. Les teneurs en ETMM particulières dans les aérosols secs sont supérieures au seuil S1 pour Pb (d'un facteur 2), Cu (d'un facteur 4), Zn (d'un facteur 3) et dans les aérosols humides pour Pb (d'un facteur 2), Cu (d'un facteur 4), Zn (d'un facteur 2,5) et Hg (d'un facteur 1,1). De plus des dépassements ponctuels sont observés pour tous les ETMM (hormis As et Hg dans les aérosols secs). Certains maximums sont supérieur au niveau S1 d'un facteur 20 (Tableau IV-6). Les teneurs mesurées dans les aérosols humides sont dans la même gamme de valeurs que celle de Guieu et al. (1997).

Tableau IV-6 : Teneur moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020. Comparaison avec le niveau SI. "SI" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "SI" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Al	
Particulaire	µg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>									
Aérosols secs	α moyenne α sd	210 74	73 15	7,3 2,1	42 10	400 140	910 360	8,2 2,5	0,19 0,071	28 12	
	* min - max	0,62 - 2,8	98 - 300	52 - 310	4,9 - 10	26 - 56	260 - 580	590 - 1600	4,4 - 13	0,079 - 0,26	17 - 50
Aérosols humides	α moyenne α sd	210 140	110 30	12 3,4	72 40	380 260	780 500	11 2,9	1,1 0,77	49 21	
	* min - max	0,55 - 14	39 - 2100	42 - 1200	4,1 - 73	26 - 1300	63 - 2600	180 - 6600	4,6 - 73	0,33 - 18	13 - 240
niveau SI	2	100	150	-	50	100	300	30	1	-	

Afin de suivre l'enrichissement éventuel des particules atmosphériques par temps sec et humide, la Figure IV-2 présente les facteurs d'enrichissement pour les différents ETMM étudiés dans les aérosols secs en fonction des facteurs d'enrichissements dans les aérosols humides accompagnés de leur variabilité (écart type).

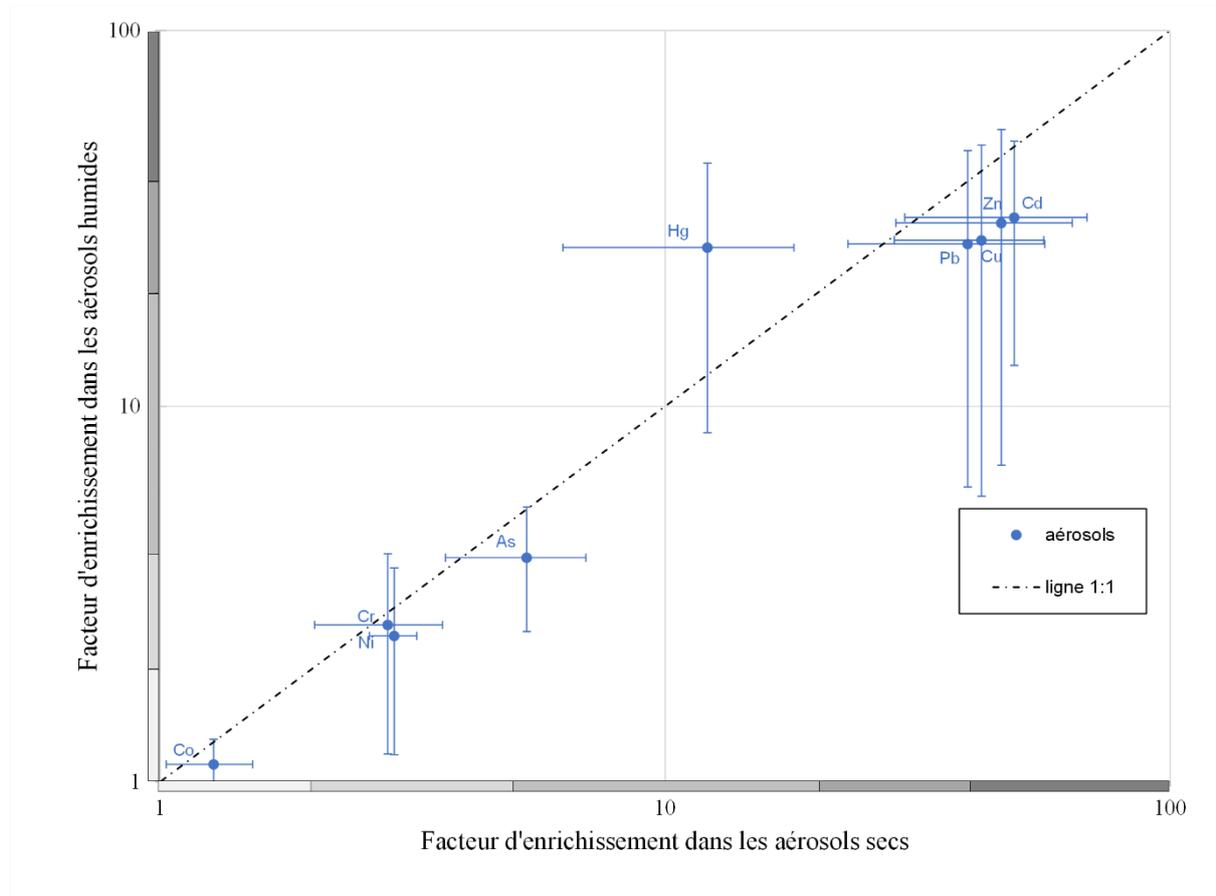
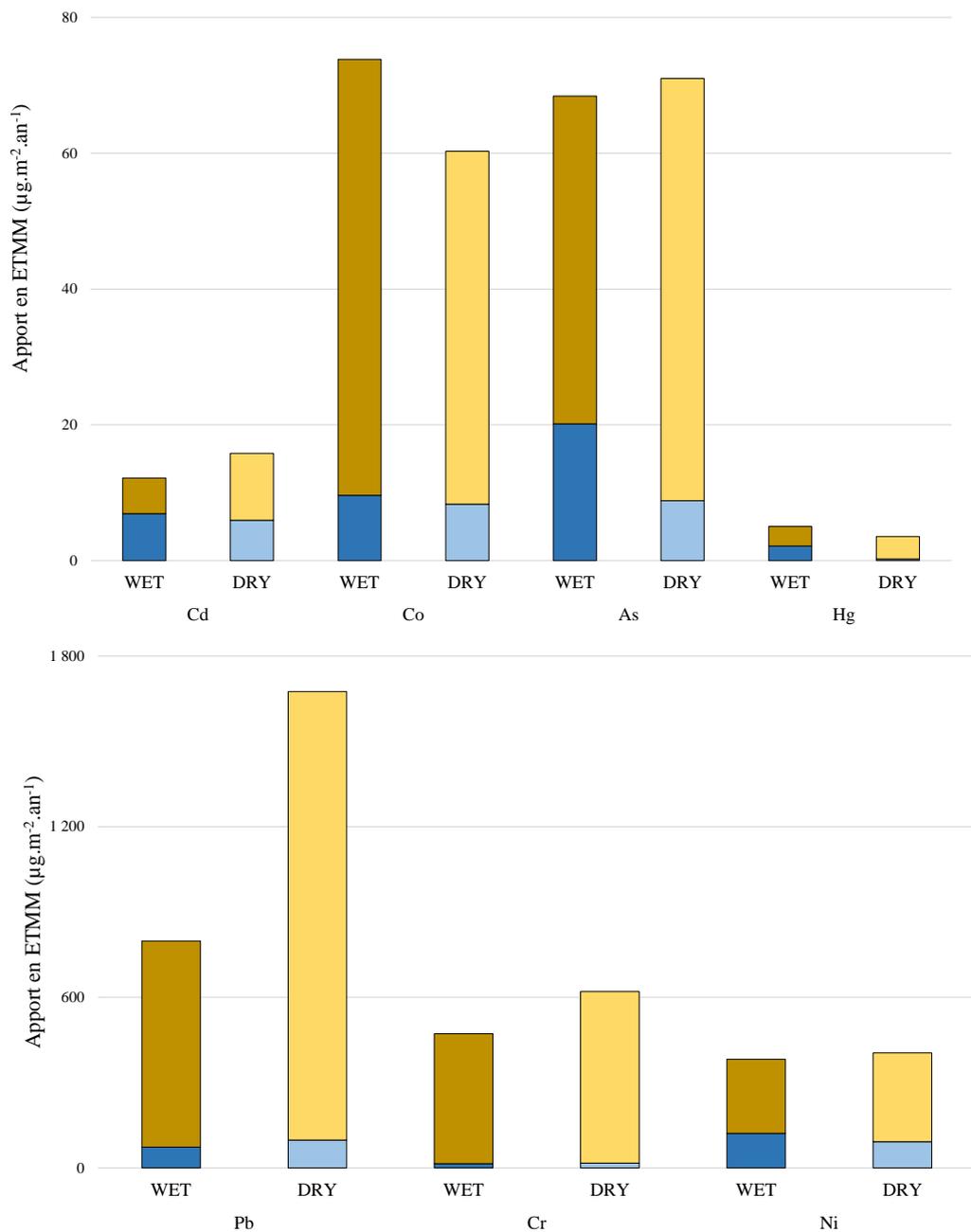


Figure IV-2 : Facteur d'enrichissement des ETMM normalisé à Al et aux teneurs dans la croûte terrestre (Rudnick & Gao, 2014) dans les aérosols secs et humides. La ligne pointillée représente la droite 1 :1.

Il en ressort que les particules ne sont pas enrichies en cobalt quel que soit le type d'aérosols, sont modérément enrichies en chrome et en nickel, et entre modérément et significativement enrichies en arsenic. En revanche, elles sont significativement enrichies en mercure. Enfin, le plomb, le cuivre, le zinc et le cadmium présentent un enrichissement très important dans les aérosols humides et extrêmement fort dans les aérosols secs. De plus, on constate que les enrichissements de Pb, Cd, Cu et Zn sont proches et présentent une variabilité similaire, ils pourraient avoir une origine commune. Le mercure est le seul ETMM pour lequel l'enrichissement serait plus élevé dans les aérosols humides que dans les aérosols secs.

#### IV.4.1 Les apports en ETMM

Les apports en ETMM ont été calculés selon la méthode décrite en II.5.2. Les valeurs sont données en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  afin de pouvoir être comparés à ceux provenant d'autres études. La Figure IV-3 décrit les apports en aérosols secs et humides à la Seyne-sur-Mer entre juillet 2019 et 2020.



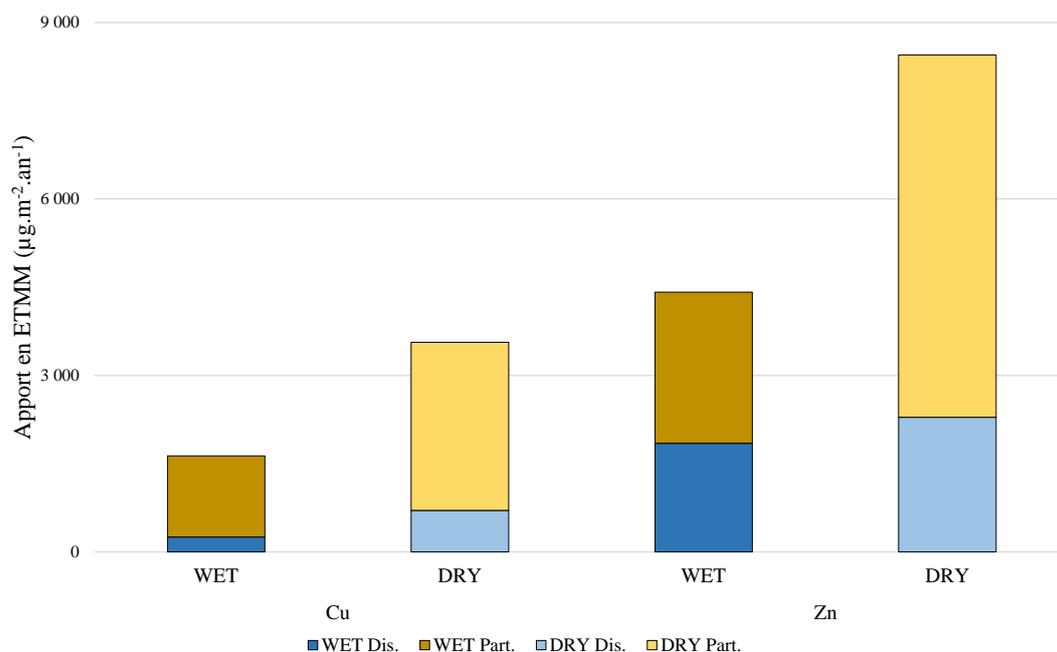


Figure IV-3 : Apports en ETMM dans les aérosols secs (DRY ; couleurs claires) et humides (WET ; couleurs foncées) à la Seyne-sur-Mer entre juillet 2019 et 2020 dans les phases particulaires (marron) et dissoutes (bleu)

Que ce soit pour les aérosols humides ou secs, l'apport particulaire est l'apport principal (entre 62 % pour le cadmium et 97 % pour le chrome en période sèche et entre 57 % pour le mercure et 97 % pour le chrome en période humide). La seule exception est le cadmium en période humide pour lequel le particulaire ne représente que 43 % de l'apport. La fraction particulaire est donc largement prédominante dans les aérosols. Selon Guieu et al. (1997), dans les eaux de pluie le minimum d'ETMM dissous se trouve dans les pluies dont la proportion d'aérosols d'origine crustale est maximale. Dans notre cas, mis à part pour Cd et Hg et Zn dans une moindre mesure, il semble donc que les ETMM soient plutôt d'origine crustale. Par ailleurs plusieurs auteurs ont proposé des méthodes de séparation des sources entre une origine saharienne des aérosols et une origine anthropique. Pour ce faire Guieu et al. (2010) ont utilisé un ratio  $\frac{TM}{Al}$  dans les sols du Sahara (pour Cd, Pb et Zn). En appliquant ces ratios on obtient pour nos résultats une proportion d'ETMM provenant du Sahara de 30 % pour Cd, 7 % pour Pb et 4 % pour Zn. Il semblerait donc que dans notre cas, il existe une source de dépôts secs autre que les poussières du Sahara, qui contribue de façon conséquente à l'apport sec. Si l'on compare les résultats obtenus à ceux de Guieu et al. (1997), présentés dans le Tableau IV-7, dans la fraction dissoute les apports en Cd, Co, Cr, Ni et Pb et Cu sont inférieurs à ceux qui ont été mesurés entre 1988 et 1993 sur la côte du Sud-Est de la France. Dans la fraction particulaire de l'eau de pluie, nos résultats sont supérieurs à ceux de Guieu et al. (1997), pour tous les ETMM

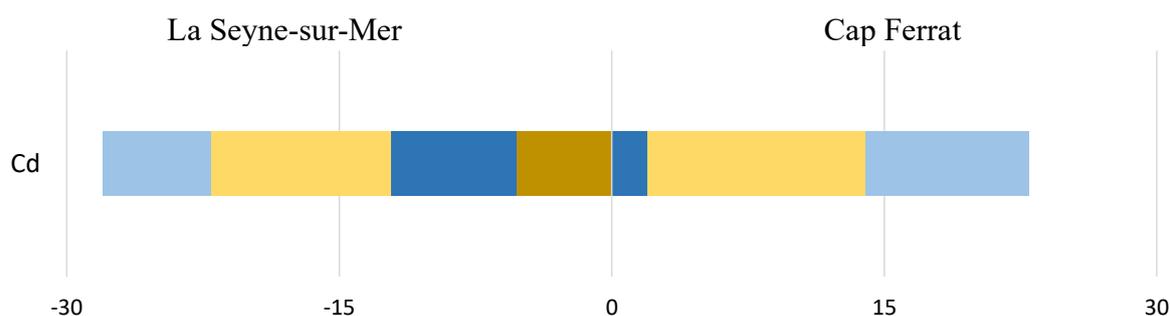
hormis Cd. Dans la fraction particulaire des aérosols secs, nos résultats sont inférieurs pour Cd et Cr, mais supérieurs pour Cu et Ni alors qu'ils sont du même ordre de grandeur pour Co et Pb.

Tableau IV-7 : Apport moyen moyenne ou minimum et maximum des ETMM dissous et particulaires dans les aérosols secs et humides en  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$  issus des travaux de Guieu et al. (1997)

ETMM $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	Aérosols secs		Aérosols humides	
	Dissous	Particulaire moyenne ou min - max	Dissous	Particulaire
Cd	130 - 550	25 - 100	84 - 350	71 - 300
Pb	32 - 960	830 - 1800	930	480
Cr	25 - 350	1600 - 2000	75	420
Co	2,5 - 20	21 - 170	14 - 110	nov-92
Ni	130 - 200	220 - 300	270	210
Cu	27 - 490	940 - 1400	810	460
Zn	360 - 1200	380 - 1200	340	120
Al	1400 - 46000	94000 - 560000	8600 - 55000	40000 - 260000

La Figure IV-4 décrit les apports en aérosols secs et humides à la Seyne-sur-Mer en comparaison de ceux mesurés sur une période similaire entre juillet 2016 et 2017 au Cap Ferrat.

Pour le cadmium, l'apport total est similaire, les proportions diffèrent notamment par l'absence de Cd dans les particules d'eau de pluie au Cap Ferrat (inférieur à la limite de détection). Pour Pb, les apports à la Seyne sont nettement plus importants. Par ailleurs, on note une inversion de proportion pour les aérosols humides. Alors qu'à la Seyne, Pb est majoritairement particulaire, au Cap Ferrat il apparaît majoritairement dissous. Pour Zn, l'apport total est plus important à la Seyne. L'apport en Al semble similaire en total mais présente des proportions particulières inverses entre les aérosols secs et humides. La fraction dissoute d'aluminium apparaît négligeable. On remarque également que la fraction « WET Part. » est nettement prépondérante dans les aérosols de la Seyne-sur-Mer par rapport au Cap Ferrat.



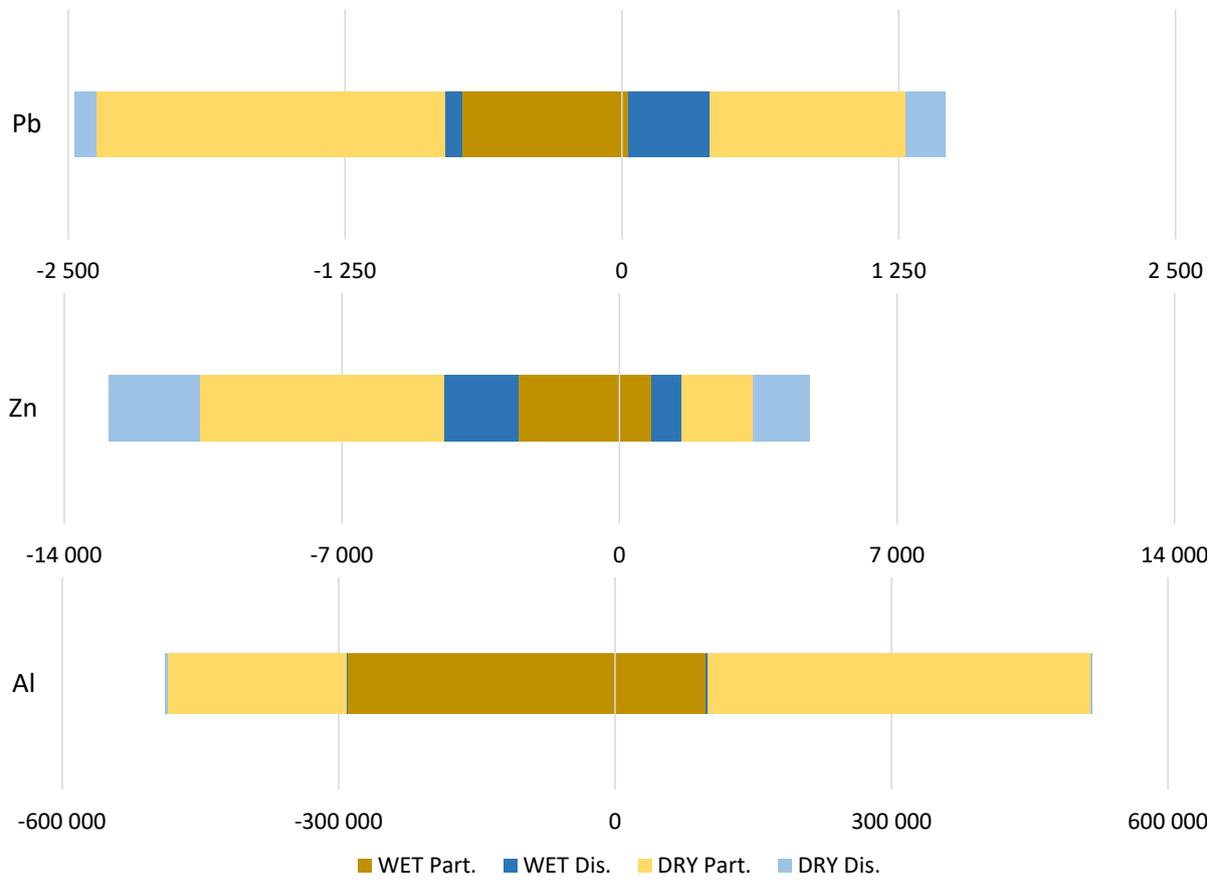


Figure IV-4 : Comparaison entre les apports en Cd, Pb, Zn et Al dans les aérosols secs (couleurs claires) et humides (couleur foncées) à la Seyne-sur-Mer (cette étude) et au Cap Ferrat (dans les phases particulières (marron) et dissoutes (bleu))

## IV.5 Comparaison entre les apports atmosphériques et fluviaux

Afin de comparer les apports en ETMM des rivières et des aérosols, les apports atmosphériques ont été extrapolés à la surface de la petite (9,94 km<sup>2</sup>) et de la grande rade (23,6 km<sup>2</sup>). Le Las se jetant dans la petite rade et l'Eygoutier dans la grande rade, la comparaison des apports en ETMM sera faite pour le Las en comparaison de l'apport atmosphérique sur la petite rade, et de même pour l'Eygoutier avec ceux sur la grande rade.

Pour la petite rade, on constate que les apports sont du même ordre de grandeur entre le Las et les aérosols. Cependant, pour tous les ETMM, les apports du Las sont supérieurs à ceux des aérosols, sauf pour le mercure pour lequel les apports sont similaires (Tableau IV-8). L'apport en aérosols représente entre 14 % pour As et 52 % pour Hg de l'ensemble de ces apports (Figure IV-5 ; A). Si l'on observe les résultats en distinguant les apports dissous et particuliers, on observe des résultats plus contrastés. En effet, dans la fraction dissoute, les apports par les aérosols sont toujours minoritaires (sauf pour Hg pour lequel les apports sont similaires). Dans la fraction particulaire, Cu est majoritaire dans les aérosols (64 %) et Pb et Hg sont équitablement répartis (Tableau IV-8). Si l'on se réfère aux seuils réglementaires (NQE dans le dissous et niveau S1 dans le particulaire), on note que l'apport en Cu par les aérosols qui est majoritaire (par rapport au Las) et 4 fois supérieur au seuil S1 pourrait représenter un risque de contamination dans la petite rade. Ceci pourrait être aussi le cas de Pb (apport particulaire de 49 % par des particules 2 fois supérieures au seuil S1).

Dans la grande rade, les apports de l'Eygoutier sont nettement supérieurs à ceux des aérosols. L'apport en aérosols représente entre 6 % pour As et 26 % pour Cu de l'ensemble de ces apports (Figure IV-5 ; B). En regardant plus précisément les fractions dissoutes et particulières, il apparaît que les apports par les aérosols sont toujours minoritaires, quels que soient les ETMM et les fractions. En effet, l'apport en aérosols dissous varie de 3 % (pour As) à 36 % (pour Hg) et l'apport en aérosols particuliers varie de 9 % (pour As) à 30 % (pour Cu) (Tableau IV-9). En se référant aux seuils réglementaires, les aérosols ne représentent pas dans la grande rade de risque de contamination car les apports restent mineurs au regard de l'Eygoutier.

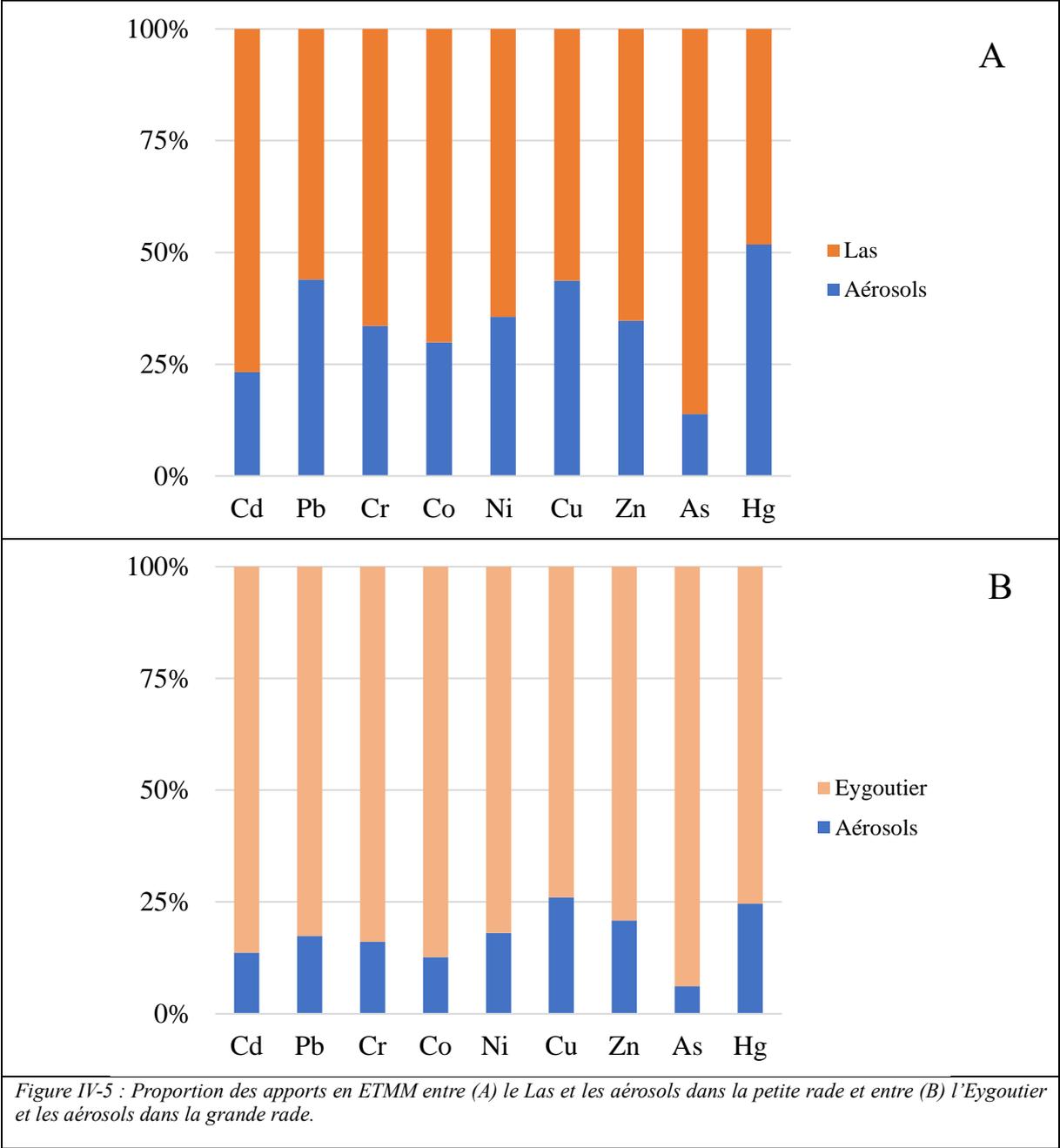


Tableau IV-8 : Comparaison des apports en ETMM (kg.an<sup>-1</sup>) par les aérosols et le las à la petite rade de Toulon

	ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg
	Particulaire	kg.an <sup>-1</sup>								
Aérosols	Dissous	0,06	0,98	0,17	0,08	0,92	7,0	23	0,09	0,002
	Particulaire	0,10	16	6	0,52	3,1	28	61	0,62	0,033
<b>Petite rade</b>										
Aérosols secs	Dissous	0,07	0,73	0,15	0,10	1,2	2,5	18	0,20	0,022
Aérosols humides	Particulaire	0,05	7,2	4,5	0,64	2,6	14	26	0,48	0,029
	<b>Total</b>	<b>0,28</b>	<b>25</b>	<b>11</b>	<b>1,3</b>	<b>7,8</b>	<b>52</b>	<b>128</b>	<b>1,4</b>	<b>0,085</b>
étiage	Dissous	0,14	0,62	1,3	0,25	2,2	6,9	25	1,8	0,006
	Particulaire	0,03	2,2	1,5	0,10	0,90	2,3	8,1	0,12	0,006
<b>Las</b>	Dissous	0,29	6,6	6,5	1,4	4,2	36	100	4,4	0,017
	Particulaire	0,46	22	12	1,4	6,9	22	107	2,3	0,051
	<b>Total</b>	<b>0,92</b>	<b>31</b>	<b>22</b>	<b>3,1</b>	<b>14</b>	<b>67</b>	<b>240</b>	<b>8,6</b>	<b>0,080</b>

Tableau IV-9 : Comparaison des apports en ETMM (kg.an<sup>-1</sup>) par les aérosols et l'Eygoutier à la grande rade de Toulon

	ETMM	Cd	Pb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hg
	Particulaire	kg.an <sup>-1</sup>								
Aérosols	Dissous	0,14	2,3	0,40	0,20	2,2	17	54	0,21	0,006
	Particulaire	0,23	37	14	1,2	7,4	67	145	1,5	0,078
<b>Grande rade</b>										
Aérosols secs	Dissous	0,16	1,7	0,37	0,23	2,9	6,0	44	0,48	0,051
Aérosols humides	Particulaire	0,12	17	11	1,5	6,1	33	61	1,1	0,068
	<b>Total</b>	<b>0,66</b>	<b>58</b>	<b>26</b>	<b>3,2</b>	<b>19</b>	<b>123</b>	<b>303</b>	<b>3,3</b>	<b>0,20</b>
étiage	Dissous	0,27	1,5	0,90	0,97	7,3	9,3	39	5,6	0,011
	Particulaire	0,15	10	5,1	0,73	2,8	10	39	1,1	0,023
<b>Eygoutier</b>	Dissous	0,70	42	15	3,3	14	111	257	19	0,089
	Particulaire	3,1	224	113	17	60	219	816	25	0,50
	<b>Total</b>	<b>4,2</b>	<b>277</b>	<b>134</b>	<b>22</b>	<b>84</b>	<b>349</b>	<b>1152</b>	<b>50</b>	<b>0,62</b>

## IV.6 Conclusion

Les aérosols prélevés à la Seyne sur Mer afin de caractériser l'apport en aérosols sur la rade de Toulon présentent les caractéristiques suivantes :

- Dans les aérosols humides, l'apport en  $C_{org}$  et N se fait principalement dans la fraction dissoute, l'apport dans les aérosols secs contient une fraction d'azote solubilisable importante.
- Les concentrations moyennes en ETMM dissous dans l'eau de pluie sont inférieures aux NQE-MA et aux valeurs dans d'autres environnements côtiers méditerranéens préalablement mesurés.
- Les teneurs moyennes en ETMM dans les aérosols sont supérieures au seuil S1 d'un facteur 2 à 4 pour Cu, Pb et Zn.
- Les apports en ETMM sont dominés par la fraction particulaire (entre 43 % pour Cd dans les aérosols humides et 97 % pour Cr dans les aérosols secs).
- L'enrichissement des aérosols en Cu, Cd, Pb et Zn est extrêmement élevé dans les aérosols secs.
- L'apport en ETMM, par les aérosols dans la petite rade, représente entre 14 % pour As et 52 % pour Hg du total des apports atmosphériques et fluviaux.
- L'apport en ETMM, par les aérosols dans la grande rade, représente entre 6 % pour As et 26 % pour Cu du total des apports atmosphériques et fluviaux.

## Chapitre V. Bilan des flux dans la rade de Toulon

### V.1 Apports complémentaires estimés et stock en ETMM dans la rade

Un certain nombre d'apports en ETMM à la rade de Toulon n'ont pas pu être mesurés directement durant ce travail de thèse, ils ont donc été estimés sur la base de connaissances bibliographiques.

#### *V.1.1 Apports des stations d'épuration (Amphitria et Amphora)*

Parallèlement à ce travail de thèse, il était prévu dans le projet METFLUX une étude coordonnée par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse avec des prélèvements qui auraient été réalisés en sortie des stations d'épurations d'Amphitria (Cap Sicié) et d'Amphora (Sainte Marguerite). Ces derniers devaient permettre d'évaluer la contribution des STEP aux apports en ETM à la Rade de Toulon. En raison de problèmes techniques et de la faible contribution potentielle des STEPs (Amphitria extérieure à la rade de Toulon et Amphora de faible débit), les valeurs utilisées sont extraites des rapports de recherche de Substances Dangereuses dans l'eau (RSDE) (Camezuli S, 2019b, 2019a) réalisés chaque année sur les eaux brutes et traitées des stations d'épuration d'une capacité de 10 000 EH (équivalent-habitant). La recherche de substances dangereuses se fait sur 96 micropolluants dans les eaux brutes et 89 micropolluants dans les eaux traitées. 6 prélèvements par an, espacés d'au moins 1 mois, sur une période de 24 h sont effectués le même jour dans les eaux brutes et traitées. Sur chaque prélèvement la concentration moyenne sur 24 h est déterminée ( $C_i$ ). Si la concentration est supérieure à la limite de quantification (LQ), la concentration retenue ( $CR_i$ ) est celle mesurée, sinon la concentration retenue est  $LQ/2$ . La concentration moyenne pondérée (CMP) correspond à la moyenne des  $CR_i$  pondérée des volumes journaliers. Il est à noter que dans ce type de rapport les CMP ne sont calculées que si au moins une  $CR_i$  est supérieure à la LQ. Dans le cadre de l'étude METFLUX, il a été décidé de faire le calcul même si toutes les  $CR_i$  correspondent à  $LQ/2$ , dans le but d'avoir une valeur seuil de flux réaliste. Le flux moyen annuel (en  $kg \cdot an^{-1}$ ) correspond donc à la concentration moyenne pondérée multipliée par le volume annuel. De cette façon, une valeur pour chacun des 8 ETMM impliqués dans le calcul METOX est prise en compte et cette valeur correspond à une limite supérieure. L'indice METOX est un indicateur global de pollution utilisé notamment par l'agence de l'eau pour déterminer les contributions selon les rejets. Concrètement, il s'agit d'appliquer des coefficients aux flux de 8 polluants majeurs en tenant compte de leur dangerosité (coefficient de 50 pour Cd et Hg, 10 pour As et

Pb, 5 pour Ni et Cu, 1 pour Cr et Zn). L'indice METOX est la somme de ces flux pondérés. Il est couramment estimé que le rejet domestique (exprimé en METOX) d'un habitant est de 0,23 g.j<sup>-1</sup>.

Tableau V-1 : Concentration Moyenne Pondérée (CMP) en  $\mu\text{g L}^{-1}$  et Flux moyen annuel (FMA) en  $\text{kg an}^{-1}$  dans les eaux brutes et traitées de deux stations d'épuration. Les valeurs en italiques sont calculées à partir de concentrations mesurées inférieures à la limite de quantification (LQ), et retenues comme étant égales à LQ/2 pour les calculs.

paramètre	Amphora					Amphitria			
	LQ	Eaux brutes		Eaux traitées		Eaux brutes		Eaux traitées	
		$\mu\text{g L}^{-1}$	CMP $\mu\text{g L}^{-1}$	FMA $\text{kg an}^{-1}$	CMP $\mu\text{g L}^{-1}$	FMA $\text{kg an}^{-1}$	CMP $\mu\text{g L}^{-1}$	FMA $\text{kg an}^{-1}$	CMP $\mu\text{g L}^{-1}$
Arsenic	5	2,5	15	2,5	15	2,5	53	2,5	53
Cadmium	1	0,5	3	0,5	3	0,5	11	0,5	11
Chrome	5	2,8	18	2,5	15	4,3	91	2,5	53
Cobalt	3	1,5	9	1,5	9	1,5	32	1,5	32
Cuivre	5	37,7	233	2,5	15	61,8	1 302	3,5	73
Mercurure	0,2	0,2	1,2	0,1	0,6	0,1	2,4	0,1	2,1
Nickel	5	3,0	18	2,5	15	5,0	106	2,5	53
Plomb	2	5,0	31	1,0	6	16,2	342	1,0	21
Zinc	5	104,1	644	11,6	72	155,7	3 278	15,8	333
METOX			2 600		644		15 000		2 380

Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau V-1, montrent un bon abattement des concentrations en ETMM grâce au traitement mis en place dans les STEPs pour les ETMM dont au moins une valeur était supérieure à la limite de quantification (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). L'indice METOX montre bien l'abattement global en ETMM effectué par la STEP.

### V.1.2 Comparaison des apports en métaux traces (indice METOX)

L'étude des deux principaux cours d'eau arrivant dans la rade de Toulon a permis de déterminer des flux annuels par rivière en distinguant les flux dissous et particuliers ainsi que les apports par temps sec (étiage) ou temps de pluie (crue). A partir de ces données, l'indice METOX a été calculé (Tableau V-2) afin d'avoir une valeur globale pour l'ensemble des ETMM étudiés et de comparer les résultats obtenus aux rejets connus utilisant également cet indice (les stations d'épuration).

Tableau V-2 : Calcul de l'indice METOX pour le Las et l'Eygoutier

paramètre	coeff METOX	Eygoutier kg.an <sup>-1</sup>	Las kg.an <sup>-1</sup>
Cd	50	4,2	0,92
Pb	10	277	31
Cr	1	134	22
Ni	5	84	14
Cu	5	349	67
Zn	1	1152	240
As	10	50	8,6
Hg	50	0,62	0,08
METOX (kg.an <sup>-1</sup> )		6 969	1 115

Les valeurs en METOX peuvent être comparées à celles des rivières Las et Eygoutier. L'indice METOX pour ces deux rivières était respectivement de 1 115 et 6 969 kg.an<sup>-1</sup> (Tableau V-2) de METOX. Le rejet en ETMM du Las et de l'Eygoutier représente respectivement 2 et 11 fois le METOX rejeté après traitement par la station d'épuration Amphora (Tableau V-1). Ainsi le rejet d'ETMM par les rivières apparaît comme plus important au niveau de la rade de Toulon que l'apport par la station d'épuration Amphora, seule à avoir son exutoire dans la grande rade en profondeur (Figure II-2).

### V.1.3 Le ruissellement à la mer

L'ensemble des bassins versants se jetant dans la rade de Toulon représente une surface de 180 km<sup>2</sup> (Figure II-2). Les bassins versants du Las et de l'Eygoutier représentant 130 km<sup>2</sup>, la partie restante est constituée des bassins péri-urbains de Toulon et de la Seyne-sur-Mer et du reste de la côte sans ruisseau permanent. Le ruissellement sera donc estimé sur la base des apports moyens du Las et de l'Eygoutier durant les périodes de crue uniquement. L'apport du ruissellement sera proratisé à la surface du bassin versant restant, soit environ 30 % de sa surface et réparti entre la petite rade (75 %) et la grande rade (25 %) selon la figure Figure II-2.

### V.1.4 Stock d'ETMM dans la colonne d'eau

Afin de déterminer un stock moyen dans la petite et la grande rade, un échantillonnage de la surface de la petite et de la grande rade a été effectué en mars 2017 selon la carte présentée sur la Figure V-1. Les concentrations en ETMM non filtrées ont été considérées pour estimer les concentrations totales (dissous + particulaire). La moyenne de ces concentrations dans

chaque rade a été multipliée par le volume pour déterminer une quantité d'ETMM (en kg). Pour la variabilité, il a été considéré un minimum et un maximum correspondant respectivement à la valeur moyenne moins l'écart type et la valeur moyenne plus l'écart type. Compte tenu des temps d'échange de masse d'eau calculés par (Dufresne et al., 2014) qui ont été évalués à 3.4 jours pour la petite rade et 2 jours pour la grande rade, un calcul de l'export net a été effectué comme suit :

$$Export\ net = \frac{C_{TM,GR} \times Vol_{GR} \times 365}{2} - \frac{C_{TM,Large} \times Vol_{GR} \times 365}{2} \quad (\text{éq 19})$$

Avec  $C_{TM,GR}$  la concentration totale moyenne dans la grande rade (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ),  $C_{TM,Large}$  la concentration au large (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) issue de Morley et al. (1997) pour Cd, Pb, Cu, Co et Ni, de (Cossa et al., 2022) pour Hg ou du minimum entre les points les plus au Sud du mapping en l'absence de valeur au large pour Cr, As, et Zn,  $Vol_{GR}$  le volume de la grande rade ( $759\text{ Mm}^3$ ).

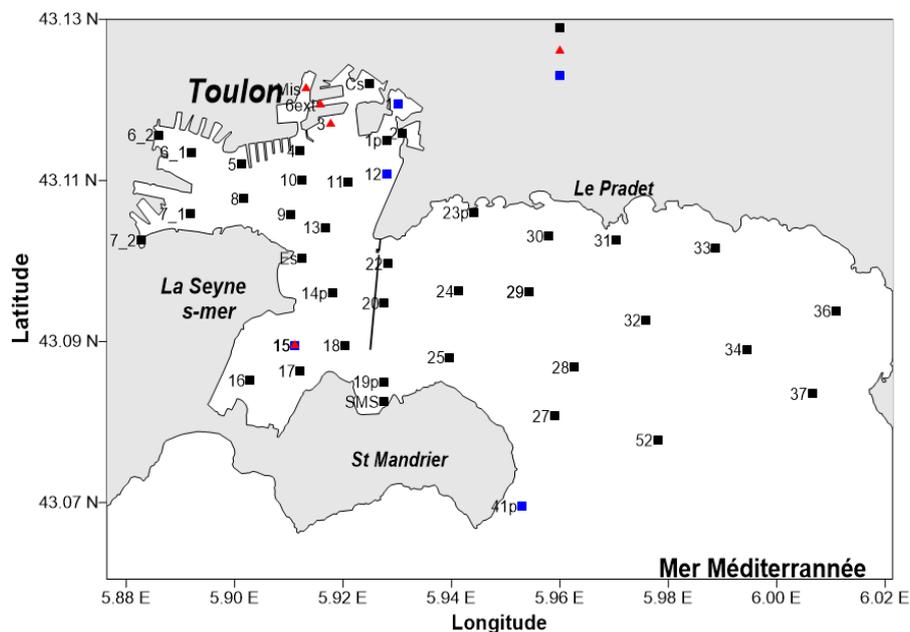


Figure V-1 : carte des points de prélèvements dans la petite rade (points 1 à 18) et grande rade (19 à 41p) de Toulon

## V.2 Synthèse des apports à la rade de Toulon

Afin de synthétiser au mieux l'ensemble des apports à la rade, et tenter un bilan des apports et exports dans la petite et grande rade, des schémas représentant les apports des différentes sources à la rade (rivières, aérosols, sédiment, STEP, ports...) ont été réalisés à partir des données acquises ou estimées. Les apports du Las, de l'Eygoutier et des aérosols sur la petite

et grande rade sont issus des données mesurées dans ce travail et sont détaillées dans les Chapitre III et Chapitre IV. Les diagrammes afférents représentent les proportions de particulaire (Marron foncé en crue et clair en étiage) et dissous (bleu foncé en crue et clair en étiage). Le stock en ETMM dans la couche 0-5 cm de sédiment provient des travaux de Tessier et al. (2011). Pour le Las, seules les données issues de ce travail de thèse ont été prises en compte, pour l'Eygoutier, une moyenne a été faite entre les données issues de ce travail et celles de Nicolau et al. (2012).

Concernant la contribution des sédiments à la contamination de la rade, le flux diffusif est un paramètre difficile à estimer. Il représente la re-dissolution de métaux présents dans la colonne sédimentaire vers la colonne d'eau. Pour cela, deux valeurs de flux diffusif ont été choisies issues de la littérature,  $1 \times 10^{-17} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  estimé pour l'arsenic (Dang et al., 2014) et  $9.91 \times 10^{-16} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Blasco et al., 2000). Ces valeurs ont été choisies car elles représentent un minimum et un maximum permettant d'encadrer les flux provenant des sédiments.

La sédimentation a été calculée en ajoutant les apports particuliers des rivières et des aérosols dans chaque rade, considérant que ces derniers rejoignent rapidement le compartiment sédimentaire (Martin et al., 1989).

L'apport des ports a été considéré comme étant dû aux peintures anti-fouling (relarguant du cuivre et du zinc). L'estimation est issue des travaux de Mazoyer et al. (2020), en prenant en compte le nombre de places au port dans la petite rade, la surface moyenne des bateaux ainsi qu'un coefficient spécifique (Earley et al., 2014).

Enfin les diagrammes, à droite du synoptique, permettent de comparer, l'« export net » c'est-à-dire, l'export d'ETMM vers le large en prenant en compte uniquement le temps d'échange et les concentrations moyennes dans la grande rade avec l'incertitude associée avec le « bilan rade » qui prend en compte l'ensemble des sources et puits connus et mesurés ou estimés. En toute logique, ces deux estimations doivent être similaires, aux incertitudes près. La différence entre l'export net et le « bilan rade », permet de déterminer les possibles manques et soulève la question de mieux définir le bilan, et, en fonction de la nécessité, de réaliser des études plus spécifiques afin de combler les lacunes constatées. Un « export net » positif correspond à un export de la rade vers le large, tandis qu'un « export net » négatif correspond à un apport du large vers la rade de Toulon.

## V.2.1 Le cuivre

Le bilan de flux du cuivre présenté dans la Figure V-2 montre que les apports identifiés (« bilan rade ») est différent de l'« export net » calculé. Ils ne représentent que 10% de la moyenne de l'« export net », dont l'incertitude est grande en raison d'une variabilité importante dans la détermination de la concentration en cuivre des flux entrants et sortants.

Une des raisons pour lesquelles on observe une différence pourrait être une mauvaise estimation des flux diffusifs. En effet, le sédiment, étant donné la quantité importante de cuivre qu'il stocke, pourrait être une source potentielle pour expliquer ce différentiel. Parmi les sources mesurées, l'Eygoutier est la source principale après les ports.

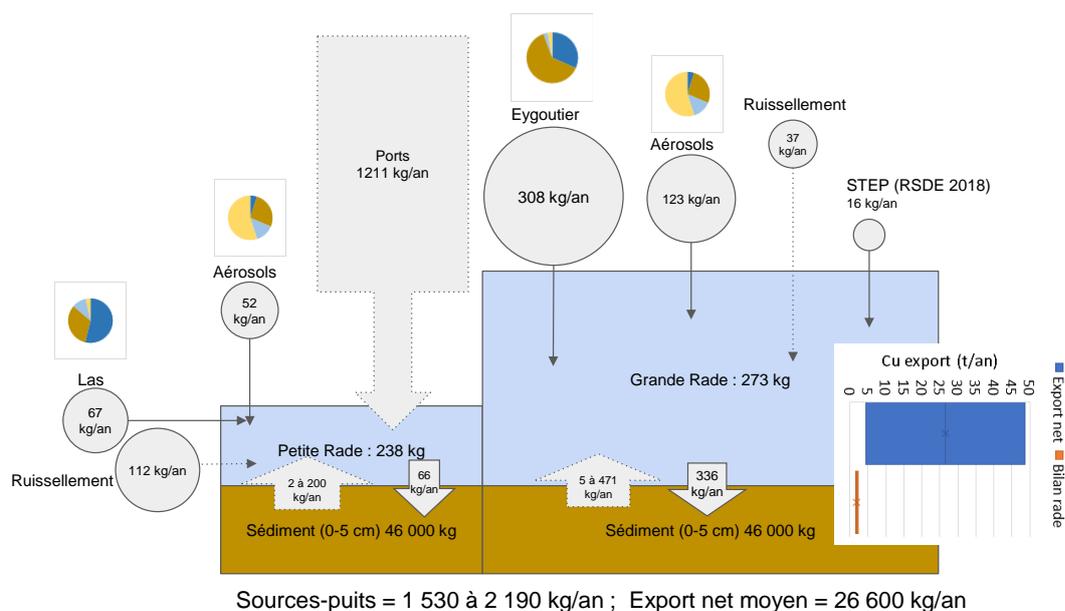


Figure V-2 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le cuivre dans la rade de Toulon

Etant donné que le cuivre est un élément toxique reconnu, il paraît important de mener de plus amples investigations sur la diffusion due aux ports ou aux sédiments (Tessier et al., 2011). Il est à noter que la petite rade, bien que plus petite, contient autant de Cu que la grande rade, elle est également plus exposée à l'activité portuaire et à des sédiments plus contaminés, ce qui oriente les investigations vers ces deux sources possibles. De plus, une étude de Layglon et al. (2020), sur le relargage de cuivre par le sédiment lors d'un dragage dans la rade de Toulon conclue que le sédiment est une source potentielle pour la colonne d'eau par remise en suspension.

### V.2.3 Le plomb

Le schéma bilan pour le plomb est présenté en Figure V-3. Même si ce bilan présente des manques, les flux de plomb sont mieux contraints que ceux du cuivre. Le diagramme montre que le « bilan rade » et l'« export net » se recouvrent, ils ne sont pas différents statistiquement. Ceci signifie que globalement les sources ont été bien identifiées et prises en compte, l'Eygoutier est prédominant parmi celles-ci. Cependant la variabilité importante de l'« export net », pourrait être mieux contrainte. De plus, Layglon et al. (2020) ont montré un relargage de plomb par le sédiment lors d'un dragage dans la rade de Toulon et ont conclu que le sédiment est une source avérée de Pb pour la colonne d'eau par remise en suspension dans ce milieu.

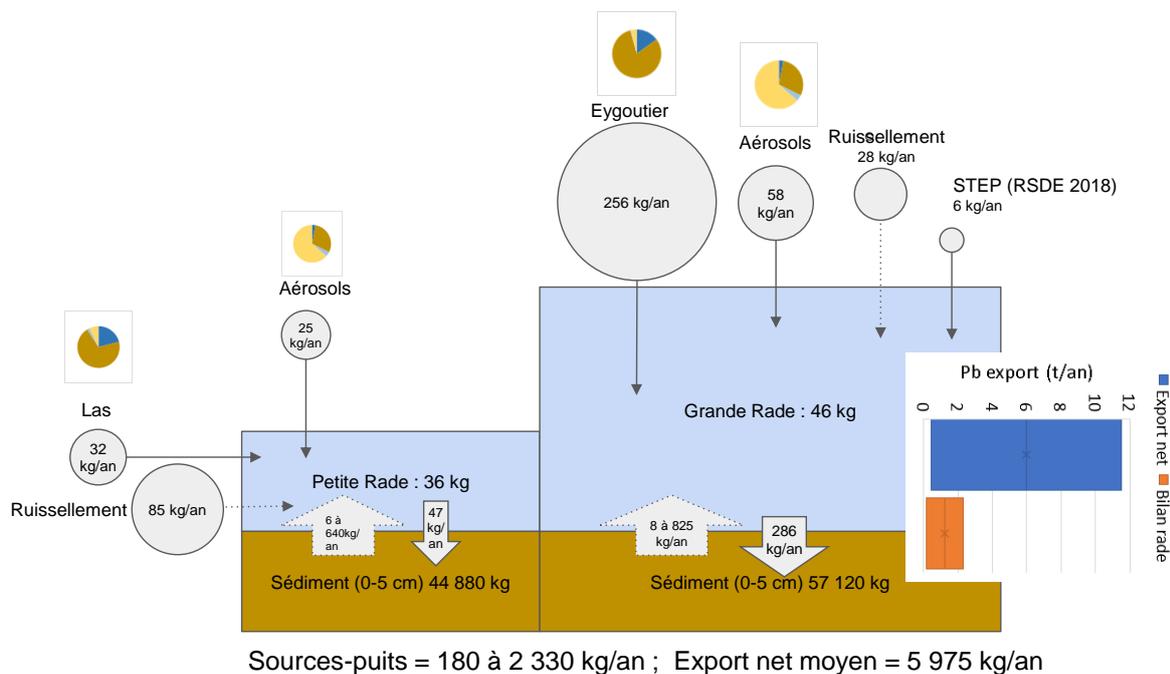


Figure V-3 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le plomb dans la rade de Toulon

Le plomb faisant partie des substances dangereuses, il apparaît nécessaire de mieux contraindre les sources potentielles, notamment les apports fluviaux, dans la rade afin de pouvoir limiter un export vers la mer Méditerranée.

## V.2.4 Le cadmium

Les apports en cadmium sont bien moins importants que ceux en cuivre et plomb, cependant ce métal étant plus toxique ces flux doivent être pris en compte. La Figure V-4 montre qu'en tenant compte des erreurs d'évaluation de l'« export net » et du « bilan rade », les transferts semblent bien contraints. Il apparaît donc que les différentes sources potentielles ont bien été identifiées. La source extérieure principale est l'Eygoutier mais elle représente peu en comparaison de l'« export net » moyen. La grande gamme de variabilité du bilan rade s'explique par l'incertitude très importante sur le flux diffusif.

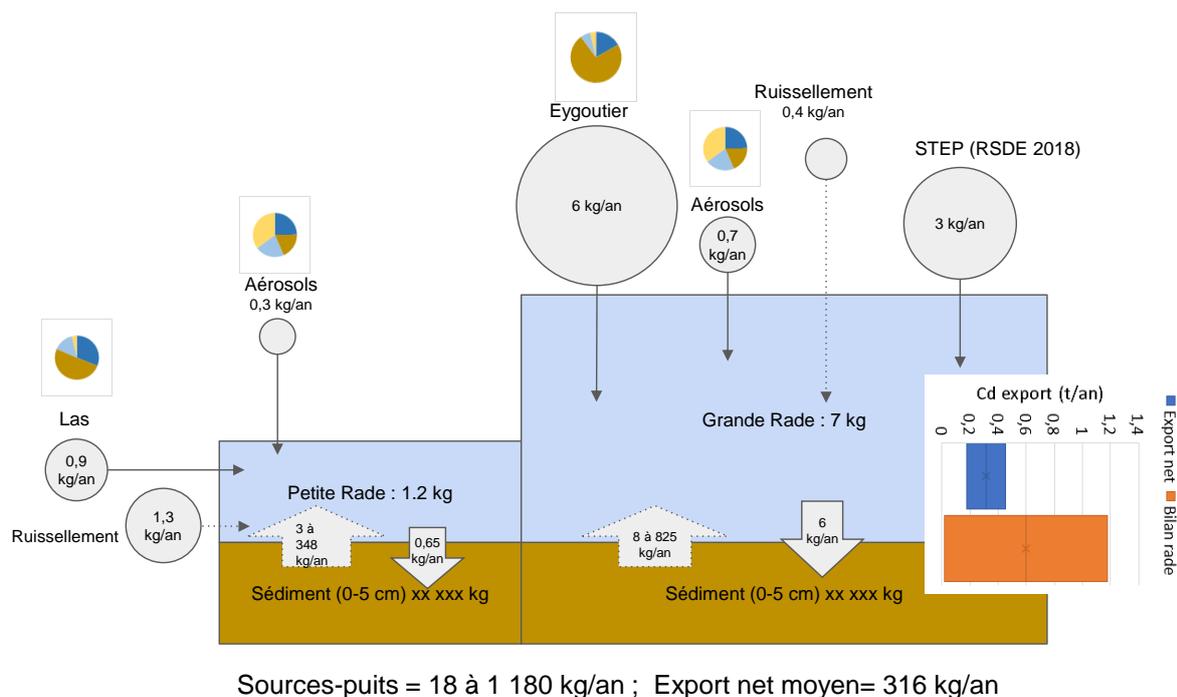


Figure V-4 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le cadmium dans la rade de Toulon

Comme le plomb, le cadmium est une substance prioritaire au regard de la réglementation. Le bilan présent atteste d'un « export net » de Cd vers le large. Selon ce schéma la source principale serait le sédiment par flux diffusif. Cette source ayant été extrapolée à partir d'une estimation, il conviendrait de compléter les investigations concernant cet élément pour mieux évaluer cette source et selon les résultats, proposer des stratégies pour éviter la diffusion à partir du sédiment. Comme proposées par Layglon et al. (2022), des mesures in-situ permettraient de mieux évaluer leur importance. En effet, ces auteurs ont montré que le sédiment pouvait être

une source en Cd pour la colonne d'eau par remise en suspension dans des expériences de laboratoire.

### V.2.5 Le chrome

Le chrome est le seul élément pour lequel l'« export net » moyen est négatif, c'est-à-dire que le chrome serait apporté par le large. Le « bilan rade » semble pourtant indiquer un export compris entre 100 et 640 kg.an<sup>-1</sup> (Figure V-5). On ne peut donc pas conclure sur le fait que la rade dans sa globalité rejette du chrome à la mer Méditerranée ou si l'inverse se produit. Par ailleurs, les deux diagrammes se recoupent, cela veut dire que les deux estimations ne sont pas statistiquement différentes, et qu'il est nécessaire de faire plus d'investigations pour pouvoir conclure. Parmi les apports correctement contraints, on constate que le réservoir en chrome de la grande rade est nettement plus important que celui de la petite rade et que les apports de l'Eygoutier dominent ces derniers.

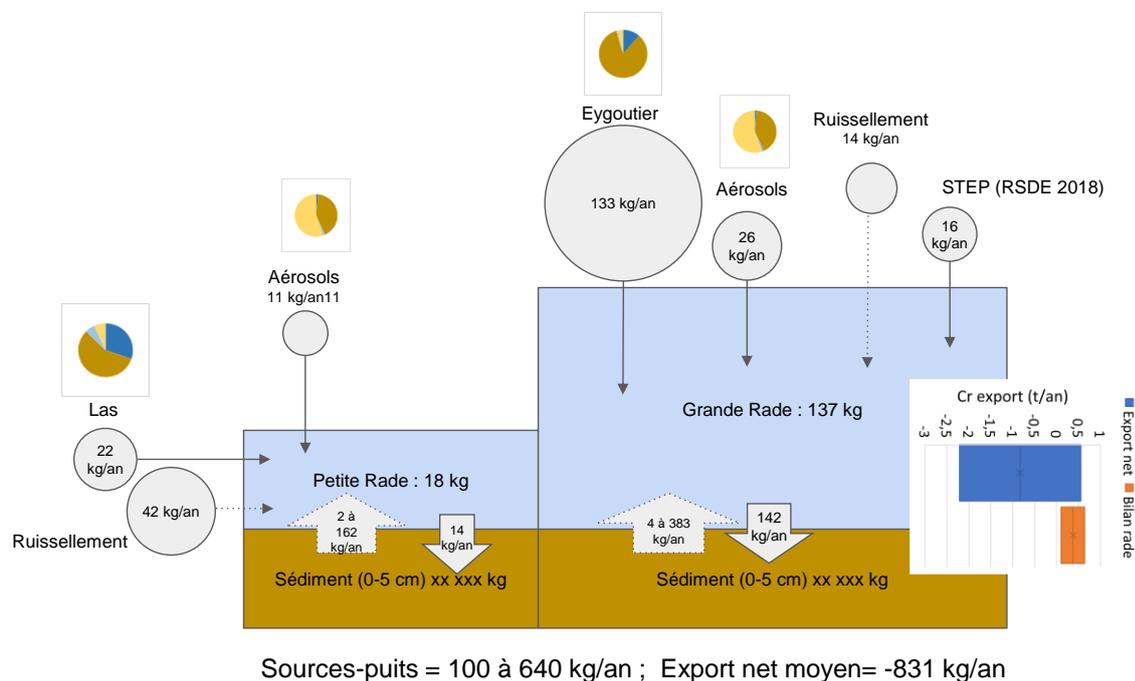


Figure V-5 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le chrome dans la rade de Toulon

Le chrome étant également une substance dangereuse pour l'état écologique, il nécessaire de mieux contraindre les sources, afin d'avoir une tendance plus claire sur son sens.

## V.2.6 Le nickel

Le nickel présente un bilan avec un export positif vers le large (Figure V-6). Cependant il y a un écart important (entre 1 et 5 tonnes.an<sup>-1</sup>) entre l'« export net » et le « bilan rade ». Il semble donc que pour cet élément une source manque à notre bilan si l'on se réfère à l'« export net ». Les activités au sein de la rade (industrielles ou commerciales) pouvant être source de nickel restent à identifier. Ceci paraît nécessaire dans la mesure où le nickel fait partie des substances dangereuses prioritaires au sens de la Directive Cadre sur l'Eau.

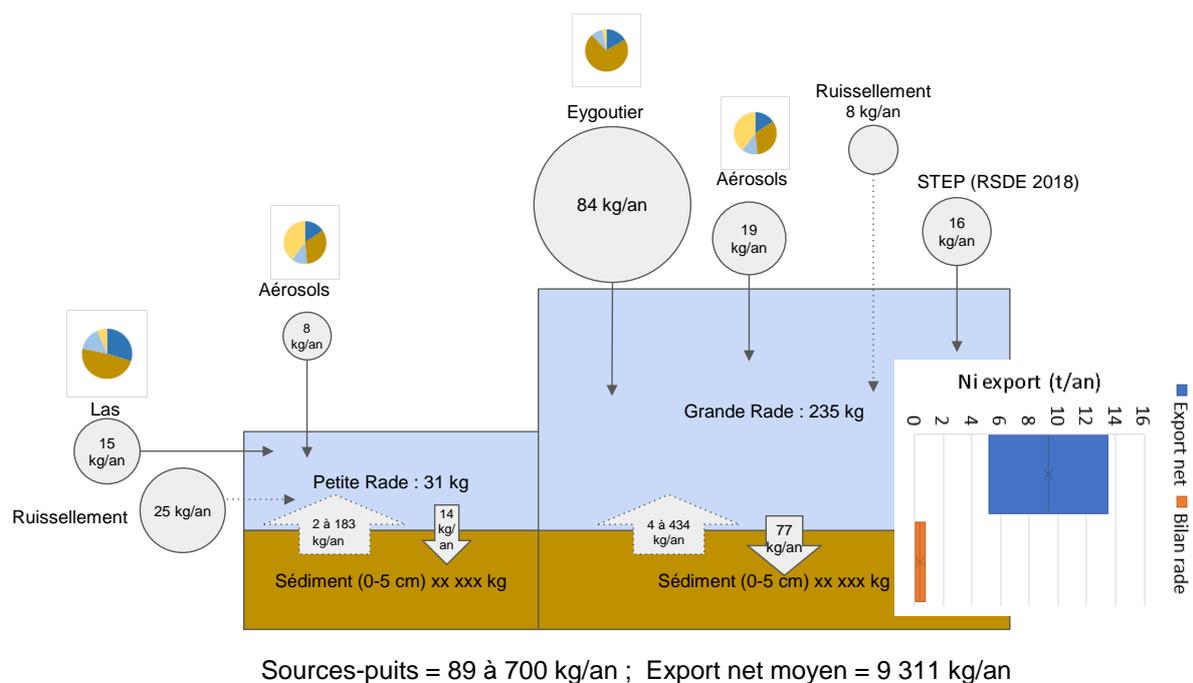


Figure V-6 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le nickel dans la rade de Toulon

Parmi les sources externes, l'Eygoutier est la plus importante. Il existe aussi une grande différence entre les stocks dans la colonne d'eau. Dans la grande rade la masse stockée est près de 8 fois plus importante que dans la petite rade car le gradient de contamination entre la petite et la grande rade est moins fort que pour d'autres éléments.

## V.2.7 Le cobalt

Le cobalt présente un bilan avec un export vers le large positif (Figure V-7). Il y a un écart entre l'« export net » et le « bilan rade », d'environ 0,6 à 1,6 t.an<sup>-1</sup>. De même que pour ce qui a été constaté pour le nickel, il conviendrait de rechercher les sources potentielles au sein de la rade pour mieux contraindre les flux sortants de la rade. L'Eygoutier est la principale source externe en cobalt et il n'est pas enrichi dans les particules, son origine semble donc naturelle.

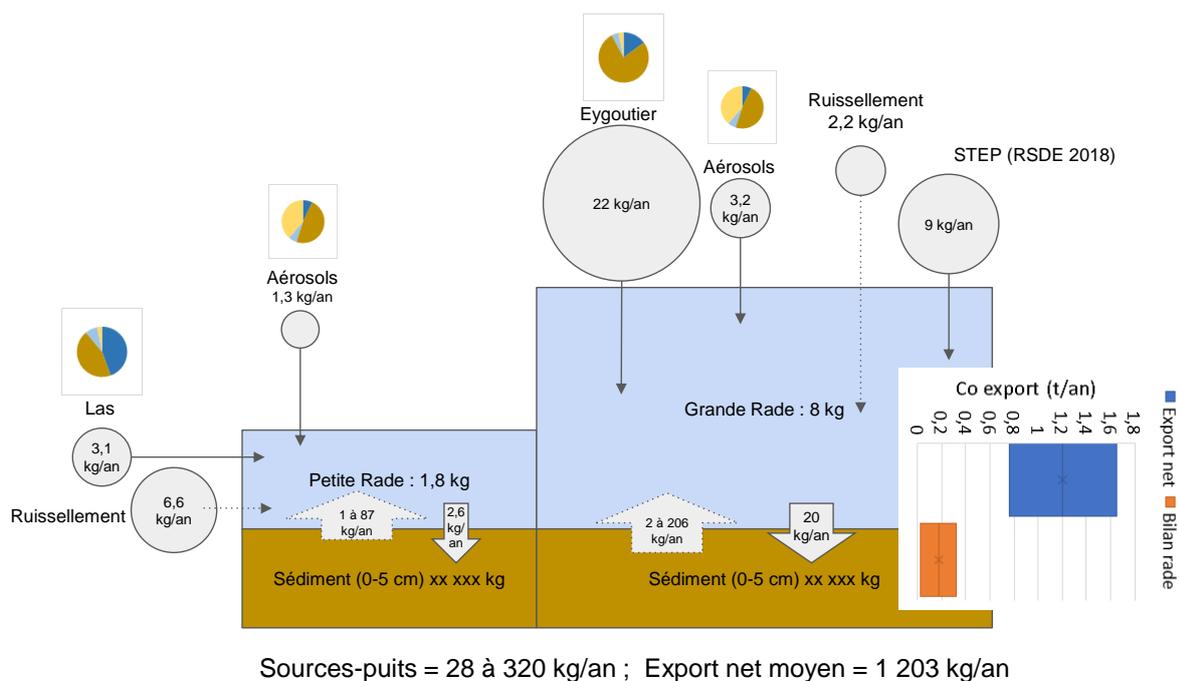


Figure V-7 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le cobalt dans la rade de Toulon

Cependant, le cobalt n'est pas considéré réglementairement comme toxique, il est même essentiel à certains organismes en concentrations adaptées. Le choix du cobalt dans ce travail revient au fait que cet élément est considéré comme toxique pour l'homme (Leysens et al., 2017) et comme ayant un caractère cancérigène supposé. Ainsi, même s'il ne fait pas actuellement partie des substances surveillées, le progrès des connaissances pourrait inciter à s'en préoccuper dans l'avenir.

## V.2.8 Le zinc

Le bilan des flux de zinc est représenté dans la Figure V-8. Le « bilan rade » semble assez bien contraint avec une gamme de variation assez faible (entre 2,2 et 2,9 t.an<sup>-1</sup>). L'« export net » déterminé à partir des concentrations moyennes et du temps de renouvellement de l'eau dans la rade varie entre -112 et 280 t.an<sup>-1</sup>. Cette variation est considérable au regard du « bilan rade ». Cependant d'un point de vue statistique, les deux estimations ne sont pas statistiquement différenciables. Tout d'abord, compte tenu du gradient observé pour les concentrations du mapping entre la petite et la grande rade, il est certain que le zinc ne peut pas être apporté par le large, les valeurs d'« export net » négatives sont donc probablement dues aux incertitudes trop grandes entourant la détermination de cet « export net ». Il est également possible que la diffusion estimée à partir du sédiment soit sous-estimée au regard du stock important de zinc contenu dans ce compartiment.

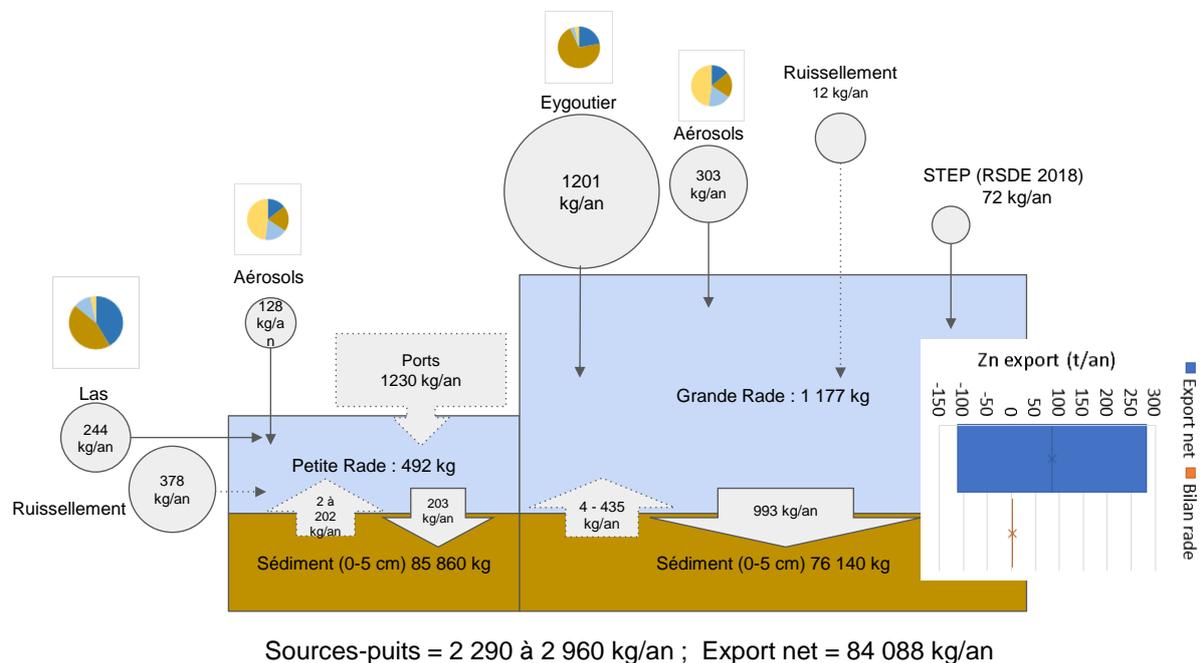


Figure V-8 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le zinc dans la rade de Toulon

## V.2.9 L'arsenic

Le bilan des flux pour l'arsenic est présenté dans la Figure V-9 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour l'arsenic dans la rade de Toulon. Concernant la différence entre l'export net et le bilan rade, la situation est similaire au zinc, dans des proportions différentes, l'« export net » se situe entre -15 et 20 t.an<sup>-1</sup>, alors que le « bilan rade » se situe entre 75 et 850 kg.an<sup>-1</sup>. Le bilan rade est donc dans la gamme de l'« export net », ce qui signifie que les estimations sont statistiquement les mêmes. Le gradient entre la petite rade (1,67 ± 0,13 µg.L<sup>-1</sup>) et la grande rade (1,52 ± 0,12 µg.L<sup>-1</sup>) n'est pas très important, il est donc peu probable qu'une source supplémentaire n'ait pas été prise en compte.

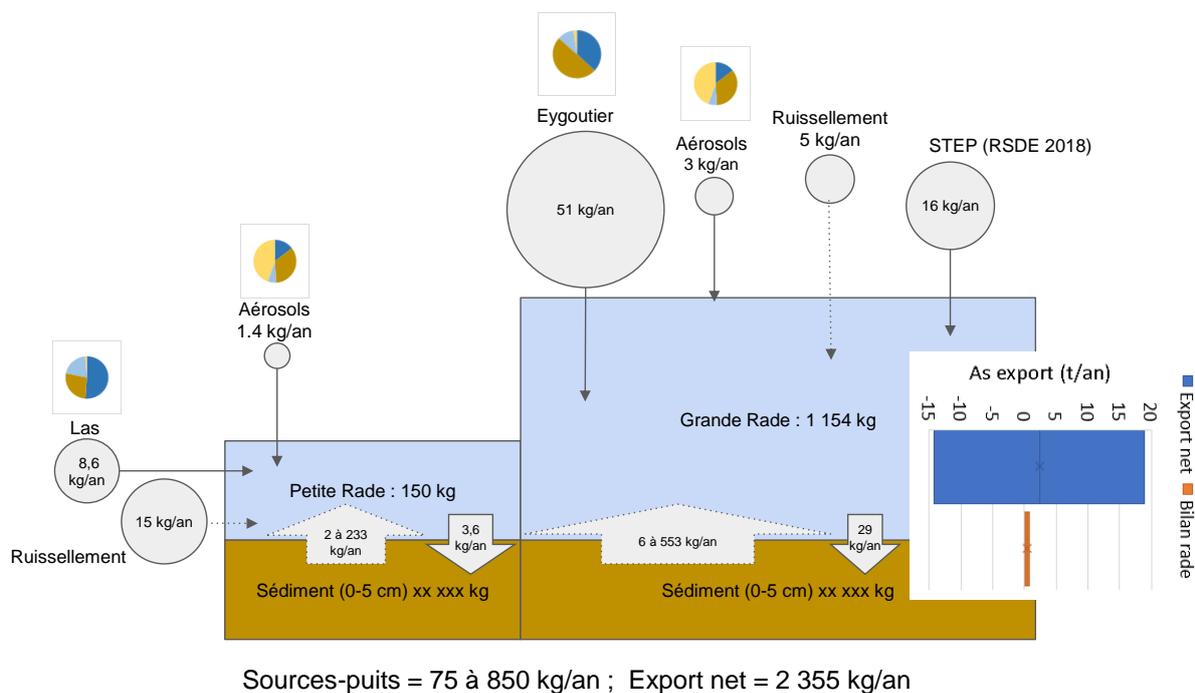


Figure V-9 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour l'arsenic dans la rade de Toulon

Afin de mieux contraindre l'« export net », il convient d'améliorer le calcul de celui-ci en prenant mieux en compte la variabilité des concentrations dans la rade. De plus, les valeurs possiblement négatives ou positives ne permettent pas de conclure sur le fait que la rade exporte de l'arsenic vers la mer Méditerranée.

## V.2.10 Le mercure

Le bilan des flux de mercure est présenté dans la Figure V-10 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le mercure dans la rade de Toulon. Les différents apports extérieurs à la rade, les deux plus importants sont l'Eygoutier et la station d'épuration (environ  $0,6 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}$  chacun). Concernant la différence entre l'« export net » et le « bilan rade », c'est le premier qui est le plus contraint (comme pour le cadmium). La grande variabilité affectée au flux diffusif pourrait être une explication plausible qui permettrait de mieux contraindre le bilan s'il était mieux défini. Ce bilan montre un export de mercure depuis la rade de Toulon vers la mer Méditerranée ouverte comme envisagé par (Cossa et al., 2022) faisant de la rade de Toulon (du fait de la contamination du sédiment) un « hot spot » de mercure en mer Méditerranée.

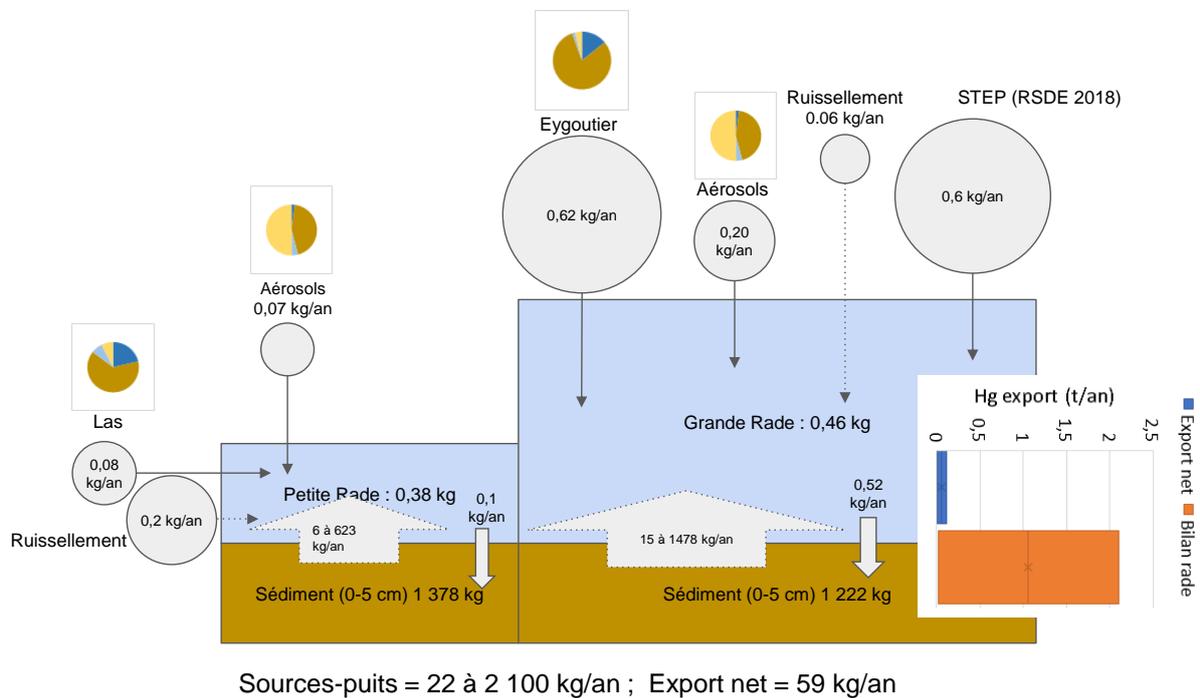


Figure V-10 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le mercure dans la rade de Toulon

Le mercure étant une substance prioritaire au sens de la directive cadre sur l'eau, il apparaît nécessaire de mieux évaluer le rôle possible du sédiment en tant que source de contamination pour la colonne d'eau par flux diffusif et/ou par remise en suspension.

## V2.11 L'indice METOX

De la même manière que ce qui a été fait pour chaque ETMM, le bilan à l'échelle de la rade a été fait en utilisant l'indice METOX pour une approche plus globale. Le bilan est présenté dans la Figure V-11 schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour l'indicateur METOX dans la rade de Toulon. Les ports et l'Eygoutier sont les sources externes à la rade les plus importantes, mais restent relativement faibles par rapport au « bilan rade » (de 12 à 211 t.an<sup>-1</sup>) ou à l'« export net » moyen calculé (364 t.an<sup>-1</sup>). Dans le « bilan rade », la principale incertitude reste l'estimation du flux diffusif et pour l'« export net », la variabilité sur l'estimation du stock d'ETMM dans la colonne d'eau.

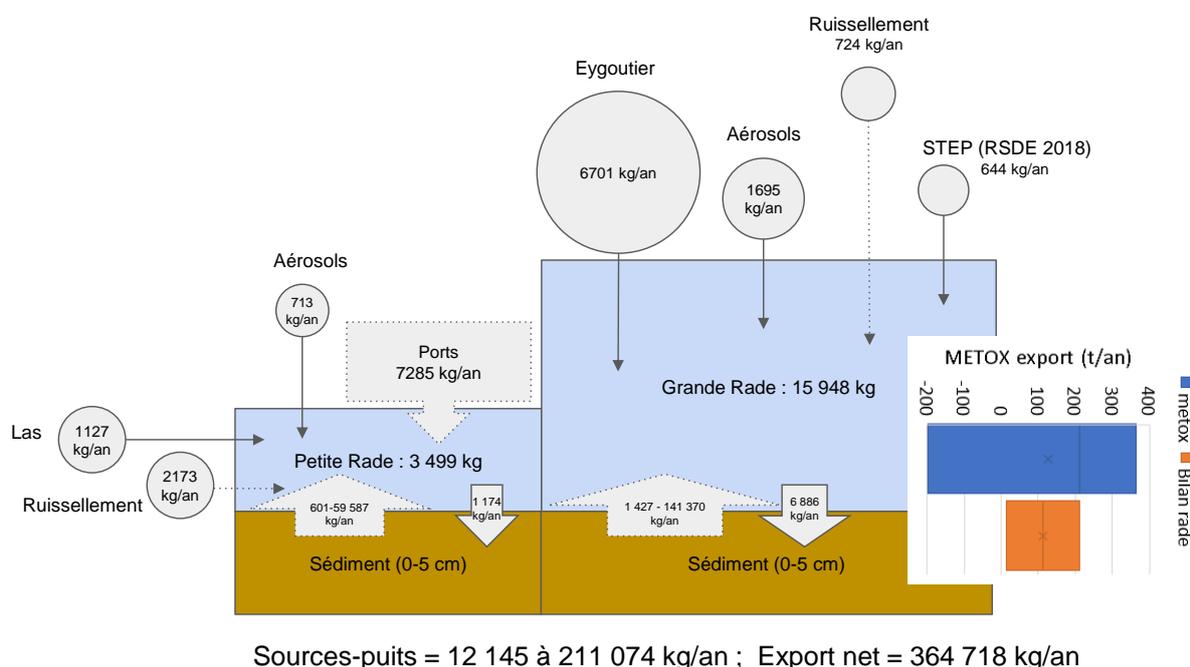


Figure V-11 schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour l'indicateur METOX dans la rade de Toulon

Les deux diagrammes se recoupant, il n'y a pas de différence statistique entre l'« export net » et le « bilan rade ». Cependant la très grande variabilité de l'« export net » montre que le mode de calcul doit être affiné afin de mieux estimer cet export.

### V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, les apports mesurés dans le Las, l'Eygoutier et les aérosols ont été exploités et comparés aux autres flux existants dans la rade de Toulon, afin d'établir un bilan pour chaque métal étudié. Tout d'abord, pour une grande part des ETMM étudiés, la variabilité de l'« export net » est nettement supérieure à celle du « bilan rade » (Cu, Pb, Cr, Ni, Co, Zn et As). Ceci montre que le mode de calcul employé demande à être affiné en termes de définition du temps de résidence et de calcul du stock d'ETMM dans la rade. De plus, cette large gamme est également associée pour un certain nombre d'ETMM à une lacune entre le « bilan rade » et l'« export net » (Cu, Ni, Co) traduisant une source non prise en compte dans le bilan. Pour ces éléments la source devra être recherchée parmi les activités présentes dans la rade de Toulon.

Pour Pb, Cd et Hg, les deux diagrammes se recoupent, ils ne sont donc pas statistiquement différents. Cela semble indiquer que les deux estimations conduisent au même résultat. Ceci indique que pour ces ETMM, les sources ont bien été identifiées et calculées bien qu'un affinage du mode de calcul de l'« export net » soit nécessaire pour Pb et une meilleure estimation du flux net provenant du sédiment pour Cd et Hg.

Dans le cas de Zn, As et l'indicateur METOX, le « bilan rade » est bien contraint et inclus dans la gamme d'« export net », mais ce dernier reste à affiner pour réduire les incertitudes s'y rapportant.

Pour tous les ETMM (sauf Cr), on observe un « export net » moyen positif vers le large et donc un impact de la contamination de la rade de Toulon vers la Méditerranée. Cependant pour Zn et As, la variabilité de l'« export net » est telle que selon les situations l'export est soit positif soit négatif.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis de progresser dans la connaissance des flux d'ETMM au sein de la rade de Toulon mais également de proposer un protocole d'échantillonnage adapté aux petites rivières soumises à de grandes variations de débit solide et liquide.

En effet, le protocole mis en place associant capteurs de terrain (pour le débit et la turbidité) à haute fréquence, des prélèvements par pièges à particules pour la fraction solide et ponctuels espacés dans le temps pour l'étiage ou par échantillon composite durant une crue ont permis de reconstruire une chronique d'apports en ETMM dissous et particulaires sur une période supérieure à un an. Cette échelle de temps a ainsi permis de mettre en évidence l'effet de la variabilité météorologique sur les apports dans les rivières.

Les prélèvements et mesures réalisés ont permis de documenter, pour la première fois à notre connaissance, les concentrations en ETMM dissous et particulaires dans le Las. Ces mesures ont notamment montré que : (i) lors des crues, la concentration moyenne en cuivre dissous dépasse la NQE-MA, (ii) les teneurs moyennes en Cu, Cd, Ni et Hg dépassent le seuil S1 dans les MES<sub>GF</sub>, mais pas dans les MES<sub>TI</sub>, (iii) les facteurs d'enrichissement sont très élevés en Cd, Hg et importants en Pb, Cu et Zn, notamment en étiage, (iv) les apports en ETMM se font principalement durant la crue dans la fraction particulaire pour tous les ETMM sauf As et Cu pour lesquels l'apport est plutôt dissous.

Les teneurs moyennes élevées en cadmium et mercure dans les MES<sub>GF</sub> associées au facteur d'enrichissement extrêmement fort nous interpellent même si l'apport durant l'étiage demeure négligeable. Une recherche de la source de ces ETMM pourrait être envisagée afin de mieux comprendre leur origine. En revanche, l'apport en Cu dissous durant la crue étant majoritaire et dépassant le seuil réglementaire, une recherche de cette source serait nécessaire afin de pouvoir limiter ces effets sur la rade de Toulon.

Les prélèvements et mesures réalisés dans l'Eygoutier ont permis de vérifier l'évolution des concentrations et teneurs, en ETMM dissous et particulaires dans l'Eygoutier depuis 2004. Ces mesures ont notamment montré que : (i) le niveau S1 est dépassé pour les teneurs moyennes en Pb, Cu et Zn quel que soit le régime et le moyen de collecte des particules, (ii) les facteurs

d'enrichissements sont extrêmement forts pour le cadmium et le mercure à l'étiage et très importants en crue. Ils sont significatifs pour le plomb, le cuivre et le zinc, modérés pour l'arsenic et faibles pour le chrome, le cobalt et le nickel, (iii) les apports en ETMM se font principalement durant la crue dans la fraction particulaire pour tous les ETMM, (iv) Les apports en MES sont environ 4 fois plus important dans l'Eygoutier par rapport au Las ce qui se reflète sur l'apport en ETMM particulières notamment durant la crue.

Les dépassements du niveau S1 pour Pb, Cu et Zn dans les MES de l'Eygoutier que ce soit en crue ou à l'étiage peuvent représenter un risque pour la zone côtière. En effet, l'apport particulaire total en Pb représente 84 % de l'apport total en Pb dans l'Eygoutier. Pour Cu et Zn, 100 % des apports se font avec des dépassements des seuils réglementaires (NQE-MA et niveau S1). On a dans ces cas des apports majoritaires qui, associés à des concentrations et teneurs dépassant les seuils réglementaires, peuvent engendrer des risques de contamination dans les sédiments de la rade de Toulon. Une recherche des sources en Pb, Cu et Zn dans le bassin versant de l'Eygoutier permettrait d'identifier des actions à mettre en place pour en limiter les impacts sur la rade de Toulon. Le chrome et le nickel n'ont présenté des dépassements que pour quelques maximums dans les MES<sub>GF</sub> dans les deux rivières et un facteur d'enrichissement inférieur à 2,5 n'indiquant pas de risques pour l'environnement. Le cobalt n'est pas enrichi par rapport à la croûte terrestre, il semble être seulement d'origine crustale et apporté par les rivières lors de l'érosion des roches.

Globalement, entre les mesures effectuées lors de ce travail et celles de Nicolau et al. (2012) en 2004, les concentrations en ETMM dissous et les teneurs en ETMM dans les particules ont diminué. Cette diminution résulte soit une réelle réduction des sources soit des modifications d'aménagements du lit de la rivière.

Les mesures réalisées sur des dépôts atmosphériques fournissent un inventaire sur un an des ETMM présents dans les aérosols secs et humides et dans les fractions dissoutes et particulières. Celles-ci représentent un premier état de ce type de mesures pour la rade de Toulon, à notre connaissance. Globalement, les concentrations moyennes en ETMM dissous dans l'eau de pluie sont inférieures aux NQE-MA et aux valeurs dans d'autres environnements côtiers méditerranéens préalablement mesurés. Les teneurs moyennes en ETMM dans les aérosols sont supérieures au seuil S1 d'un facteur 2 à 4 pour Cu, Pb et Zn. Les apports en ETMM sont dominés par la fraction particulaire (entre 43 % pour Cd dans les aérosols humides et 97 % pour Cr dans les aérosols secs). De plus, l'enrichissement des aérosols en Cu, Cd, Pb et Zn est extrêmement élevé dans les aérosols secs. La source potentielle de ces apports n'a pour le moment pas

pu être déterminée. En comparaison aux apports du Las, les dépôts d'aérosols dans la petite rade représentent entre 14 et 52 % selon les ETMM du total des apports fluviaux et atmosphériques. En comparaison aux apports de l'Eygoutier, les dépôts d'aérosols dans la grande rade représentent entre 6 et 26 % selon les ETMM du total des apports fluviaux et atmosphériques.

Ainsi les aérosols apportés à la rade de Toulon, représentent une part mineure mais pas négligeable des apports externes. Les teneurs moyennes et les facteurs d'enrichissement élevés dans les aérosols secs posent la question de leur origine qui reste à identifier.

Une synthèse des apports en ETMM à la rade de Toulon a été faite en ajoutant aux apports fluviaux et atmosphériques, d'autres estimations à partir d'études préalables (ruissellement, ports, flux diffusif, sédimentation, stations d'épuration), afin de présenter un « bilan rade » (Sources-puits). Le système étant ouvert, ce bilan est ensuite comparé à l'export net calculé à partir du stock de la grande rade et du temps de résidence dans cette rade.

Avant tout, le calcul des apports fluviaux et atmosphériques des ETMM a permis de construire ces bilans de flux par élément. La contribution de ces apports par rapport aux apports totaux minimums (c-a-d en prenant la valeur basse de l'estimation du flux diffusif) est assez différente selon les éléments. Pour Hg la contribution n'est que de 4 %, pour Cu et Cd elle se situe autour de 30 %, pour Zn autour de 50 %, pour As et Co autour de 60 % et enfin pour Pb et Cr autour de 70 %.

Par ailleurs, on constate une très grande variabilité du calcul d'« export net », ce qui pose la question des incertitudes inhérentes à cette extrapolation. De plus, pour certains éléments (Cu, Ni, Co), une lacune est observée entre le « bilan rade » et l'« export net » et nécessite donc la recherche des sources manquantes. Pour certains ETMM (Pb, Cd, Hg), le recouplement entre les deux estimations permet de valider le bilan même si des améliorations sur chaque estimation restent nécessaires pour diminuer les incertitudes et ainsi mieux contraindre les flux. Pour d'autres ETMM, l'« export net » possède une grande variabilité entre des valeurs positives et négatives pouvant correspondre à un export vers le large (positif) ou un apport par le large (négatif), il est important encore une fois pour ces éléments d'affiner cette estimation afin de pouvoir conclure.

De façon générale pour tous les ETMM (sauf Cr), on a estimé un « export net » moyen positif attestant un impact global de la rade de Toulon vers la mer Méditerranée

A l'issue de l'ensemble de ces conclusions plusieurs perspectives de travail semblent se dessiner pour améliorer le bilan global ou étudier plus précisément certaines anomalies.

Tout d'abord, concernant l'estimation de l'« export net », un travail restant à faire serait l'organisation de campagnes d'échantillonnage au niveau de la frontière grande rade / large permettant de prélever sous différentes conditions de vent, les eaux entrantes et sortantes de la rade, préalablement repérées par mesure ADCP, afin d'en déterminer les concentrations en ETMM des masse d'eau et d'établir un réel bilan de matière à partir des vitesses des courants entrants et sortants sur la section.

Également, une meilleure évaluation des flux sédimentaires (flux diffusifs et remise en suspension) s'avère indispensable. Nombre de données ne sont pas connues et doivent encore être estimées. Compte tenu de la forte contamination des sédiments de la rade, des approches in-situ s'avèrent nécessaires. Elles seront certes difficiles à mettre en place, mais permettraient de s'affranchir de la difficulté de reproduire correctement en laboratoire des phénomènes naturels, tout en fournissant des données plus réalistes.

Une poursuite des mesures des dépôts atmosphériques permettra d'obtenir plusieurs séries annuelles qui pourront être comparées entre elles et confirmer les niveaux d'ETMM mesurés sur une année ainsi que d'estimer les éventuelles variabilités dans le temps.

Enfin, même si les apports globaux ne semblent pas affectés par ces anomalies, une étude pour comprendre les raisons des très forts facteurs d'enrichissements dans les rivières en étiage en Cd et Hg et dans les aérosols secs en Cu, Cd, Pb et Zn, pourraient apporter de nouvelles connaissances sur ces ETMM.



## Bibliographie

- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., & Jouanneau, J. M. (2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132(3), 413–426. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2004.05.025>
- Azzi, V., Kazpard, V., Lartiges, B., Kobeissi, A., Kanso, A., & el Samrani, A. G. (2017). Trace Metals in Phosphate Fertilizers Used in Eastern Mediterranean Countries. *Clean - Soil, Air, Water*, 45(1). <https://doi.org/10.1002/CLEN.201500988>
- Bakalowicz, M. (2005). Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeology Journal*, 13(1), 148–160. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>
- Barats, A., Renac, C., Orani, A. M., Durrieu, G., saint Martin, H., Esteller, M. V., & Garrido Hoyos, S. E. (2020). Tracing source and mobility of arsenic and trace elements in a hydrosystem impacted by past mining activities (Morelos state, Mexico). *Science of the Total Environment*, 712. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135565>
- Baudement, C., Arfib, B., Mazzilli, N., Jouvès, J., Lamarque, T., & Guglielmi, Y. (2017). Groundwater management of a highly dynamic karst by assessing baseflow and quickflow with a rainfall-discharge model (Dardennes springs, SE France). *Bulletin de La Société Géologique de France*, 188(6), 40. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2017203>
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S. D., Cantu, A., Hood, E. M., Coleman, C. H., Corapcioglu, M. O., & Santschi, P. H. (1994). Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry*, 45(4), 307–336. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90076-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90076-0)
- Benoit, G., & Rozan, T. F. (1999). The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 113–127. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00276-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00276-2)
- Bissassa, M., Rais, N., & Ijjaali, M. (2021). Efficiency of Fez WWTP: multi-parameter evaluation of water and sediment quality. *Environmental Monitoring and Assessment 2021* 193:9, 193(9), 1–22. <https://doi.org/10.1007/S10661-021-09309-2>
- Blasco, J., Sáenz, V., & Gómez-Parra, A. (2000). Heavy metal fluxes at the sediment–water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of The Total Environment*, 247(2–3), 189–199. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00490-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00490-8)
- Brusseau, M. L., & Artiola, J. F. (2019). Chemical Contaminants. *Environmental and Pollution Science*, 175–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00012-4>

- Camezuli S. (2019a). *RAPPORT FINAL CAMPAGNE DE RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX BRUTES ET DANS LES EAUX USEES TRAITÉES DE STATION DE TRAITEMENT DES EAUX USEES STATION D'EPURATION D'AMPHORA LA GARDE.*
- Camezuli S. (2019b). *RAPPORT FINAL CAMPAGNE DE RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX BRUTES ET DANS LES EAUX USEES TRAITÉES DE STATION DE TRAITEMENT DES EAUX USEES STATION D'EPURATION DE CAP SICIE.*
- Cobelo-García, A., & Prego, R. (2004). Influence of point sources on trace metal contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: the Ferrol Ria (NW Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(4), 695–703. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2004.03.008>
- Cobelo-García, A., Prego, R., & Labandeira, A. (2004). Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. *Water Research*, 38(7), 1753–1764. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.038>
- Coclet, C., Garnier, C., Delpy, F., Jamet, D., Durrieu, G., le Poupon, C., Mayer, M., & Misson, B. (2018). Trace metal contamination as a toxic and structuring factor impacting ultraphytoplankton communities in a multicontaminated Mediterranean coastal area. *Progress in Oceanography*, 163, 196–213. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.006>
- Coclet, C., Garnier, C., Durrieu, G., D'Onofrio, S., Layglon, N., Briand, J. F., & Misson, B. (2020). Impacts of copper and lead exposure on prokaryotic communities from contaminated contrasted coastal seawaters: The influence of previous metal exposure. *FEMS Microbiology Ecology*, 96(6). <https://doi.org/10.1093/femsec/fiaa048>
- Coclet, C., Garnier, C., Durrieu, G., Omanović, D., D'Onofrio, S., le Poupon, C., Mullot, J.-U., Briand, J.-F., & Misson, B. (2019). Changes in Bacterioplankton Communities Resulting From Direct and Indirect Interactions With Trace Metal Gradients in an Urbanized Marine Coastal Area. *Frontiers in Microbiology*, 10(FEB), 257. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00257>
- Cossa, D., Knoery, J., Bă, D., Harmelin-Vivien, M., Sonke, J. E., Hedgecock, I. M., Bravo, A. G., Rosati, G., Canu, D., Horvat, M., Sprovieri, F., Pirrone, N., & Heimbü Rger-Boavida, L.-E. (2022). Mediterranean Mercury Assessment 2022: An Updated Budget, Health Consequences. *Cite This: Environ. Sci. Technol*, 56, 3862. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03044>

- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., & Bossy, C. (2007). Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry*, 22(4), 821–836. <https://doi.org/10.1016/J.APGEO-CHEM.2006.10.004>
- Cuculić, V., Cukrov, N., Kwokal, Ž., & Mlakar, M. (2009). Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(3), 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.11.006>
- Dang, D. H., Evans, R. D., Wang, W., Omanović, D., el Houssainy, A., Lenoble, V., Mullot, J. U., Mounier, S., & Garnier, C. (2018). Uranium isotope geochemistry in modern coastal sediments: Insights from Toulon Bay, France. *Chemical Geology*, 481, 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.032>
- Dang, D. H., Layglon, N., Ferretto, N., Omanović, D., Mullot, J. U., Lenoble, V., Mounier, S., & Garnier, C. (2020). Kinetic processes of copper and lead remobilization during sediment resuspension of marine polluted sediments. *Science of the Total Environment*, 698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134120>
- Dang, D. H., Schäfer, J., Brach-Papa, C., Lenoble, V., Durrieu, G., Dutruch, L., Chiffolleau, J. F., Gonzalez, J. L., Blanc, G., Mullot, J. U., Mounier, S., & Garnier, C. (2015). Evidencing the Impact of Coastal Contaminated Sediments on Mussels Through Pb Stable Isotopes Composition. *Environmental Science and Technology*, 49(19), 11438–11448. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01893>
- Dang, D. H., Tessier, E., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.-U., Pfeifer, H.-R., Mounier, S., & Garnier, C. (2014). Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. *Marine Chemistry*, 161, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.02.005>
- Deycard, V. N., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J. C. J., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., & Ventura, A. (2014). Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. *Marine Chemistry*, 167, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.05.005>
- Duffa, C., Dufois, F., & Coudray, S. (2011). An operational model to simulate post-accidental radionuclide transfers in Toulon marine area: Preliminary development. *Ocean Dynamics*, 61(11), 1811–1821. <https://doi.org/10.1007/s10236-011-0429-0>

- Dufresne, C. (2014). Compréhension et analyse des processus hydro-sédimentaires de la Baie de Toulon. : Apport à la modélisation de la dispersion des radionucléides. In *Ph. D.* Université de toulon.
- Dufresne, C., Arfib, B., Ducros, L., Duffa, C., Giner, F., & Rey, V. (2020). Karst and urban flood-induced solid discharges in Mediterranean coastal rivers: The case study of Las River (SE France). *Journal of Hydrology*, 590. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125194>
- Dufresne, C., Duffa, C., & Rey, V. (2014). Wind-forced circulation model and water exchanges through the channel in the Bay of Toulon Topical Collection on the 16th biennial workshop of the Joint Numerical Sea Modelling Group (JONSMOD) in Brest, France 21-23 May 2012. *Ocean Dynamics*, 64(2), 209–224. <https://doi.org/10.1007/s10236-013-0676-3>
- Dufresne, C., Duffa, C., Rey, V., & Verney, R. (2018). Hydro-sedimentary model as a post-accidental management tool: Application to radionuclide marine dispersion in the Bay of Toulon (France). *Ocean and Coastal Management*, 153, 176–192. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.12.026>
- Durozoy, G., Gouvernet, C., & Jonquet, P. (1974). *Ministère de l'industrie, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Service géologique national, Notice explicative Echelle: 1/50000 Service géologique régional Provence-Corse.*
- Earley, P. J., Swope, B. L., Barbeau, K., Bundy, R., McDonald, J. A., & Rivera-Duarte, I. (2014). Life cycle contributions of copper from vessel painting and maintenance activities. *Biofouling*, 30(1), 51–68. <https://doi.org/10.1080/08927014.2013.841891>
- Edmonds, M., Mason, E., & Hogg, O. (2022). Volcanic Outgassing of Volatile Trace Metals. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 50(1), 79–98. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-070921-062047>
- el Azzi, D., Viers, J., Guiresse, M., Probst, A., Aubert, D., Caparros, J., Charles, F., Guizien, K., & Probst, J. L. (2013). Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and  $\delta^{65}\text{Cu}$  isotopic composition. *Science of The Total Environment*, 463–464, 91–101. <https://doi.org/10.1016/J.SCI-TOTENV.2013.05.058>
- el Houssainy, A. (2020). *Apports et géochimie sédimentaire des éléments traces métalliques dans deux zones côtières méditerranéennes urbanisées : Beyrouth (Liban) et Toulon (France).* Université de Toulon.
- el Houssainy, A., Abi-Ghanem, C., Dang, D. H., Mahfouz, C., Omanović, D., Khalaf, G., Mounier, S., & Garnier, C. (2020). Distribution and diagenesis of trace metals in marine

- sediments of a coastal Mediterranean area: St Georges Bay (Lebanon). *Marine Pollution Bulletin*, 155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111066>
- Fang, T. H., & Chen, W. H. (2021). Dissolved and particulate nitrogen species partitioning and distribution in the Danshuei River estuary, northern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111981>
- Féraud, G., Potot, C., Fabretti, J. F., Guglielmi, Y., Fiquet, M., Barci, V., & Maria, P. C. (2009). Trace elements as geochemical markers for surface waters and groundwaters of the Var River catchment (Alpes Maritimes, France). *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 922–932. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.02.002>
- Foster, I. D. L., & Charlesworth, S. M. (1996). Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. *Hydrological Processes*, 10(2), 227–261. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199602\)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199602)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X)
- Gaillardet, J., Viers, J., & Dupré, B. (2003). Trace Elements in River Waters. In *Treatise on Geochemistry* (Vols. 5–9, pp. 225–272). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., & Cosby, B. J. (2003). The Nitrogen Cascade. *BioScience*, 53(4), 341–356.
- Gazeau, F., Smith, S. v., Gentili, B., Frankignoulle, M., & Gattuso, J. P. (2004). The European coastal zone: characterization and first assessment of ecosystem metabolism. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(4), 673–694. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2004.03.007>
- grid arendal. (2013). *Population density and urban centers in the Mediterranean basin*. State of Mediterranean Marine and Coastal Environment.
- Grousset, F. E., Quétel, C. R., Thomas, B., Donard, O. F. X., Lambert, C. E., Guillard, F., & Monaco, A. (1995). Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements. In *Marine Chemistry* (Vol. 48). [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00056-J](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00056-J)
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J. M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., & Keyse, S. (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3–4), 655–674. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(97\)88508-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(97)88508-6)
- Guieu, C., Huang, W. W., Martin, J. M., & Yong, Y. Y. (1996). Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River. *Marine Chemistry*, 53(3–4), 255–267. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00093-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00093-3)

- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Benyahya, L., & Dufour, A. (2010). Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications. *Marine Chemistry*, *120*(1–4), 164–178. <https://doi.org/10.1016/J.MARCHEM.2009.02.004>
- Guigue, C., Tedetti, M., Dang, D. H., Mullet, J.-U., Garnier, C., & Goutx, M. (2017). Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: Insights from Toulon Bay (France). *Environmental Pollution*, *229*, 627–638. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.090>
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., le Poupon, C., Angeletti, B., Ouammou, A., & Mounier, S. (2015). Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Science of The Total Environment*, *502*, 296–308. <https://doi.org/10.1016/J.SCI-TOTENV.2014.09.014>
- Heimbürger, L. E., Migon, C., & Cossa, D. (2011). Impact of atmospheric deposition of anthropogenic and natural trace metals on Northwestern Mediterranean surface waters: A box model assessment. *Environmental Pollution*, *159*(6), 1629–1634. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.046>
- Heimbürger, L. E., Migon, C., Dufour, A., Chiffoleau, J. F., & Cossa, D. (2010). Trace metal concentrations in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: Seasonal patterns and decadal trends. *Science of the Total Environment*, *408*(13), 2629–2638. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.042>
- Holt, M. S. (2000). Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. *Food and Chemical Toxicology*, *38*(SUPPL.1), S21–S27. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00136-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00136-2)
- Hwang, H. M., Fiala, M. J., Park, D., & Wade, T. L. (2016). Review of pollutants in urban road dust and stormwater runoff: part 1. Heavy metals released from vehicles. *International Journal of Urban Sciences*, *20*(3), 334–360. <https://doi.org/10.1080/12265934.2016.1193041>
- Ikhsani, I. Y., Muhammad, R., Xu, J., Wong, K. H., Takeda, S., & Obata, H. (2021). Sources and transport of dissolved Mn, Fe, Cu, and Co in a semi-enclosed bay (Ariake Sea) in Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *259*. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107475>

- Islam, M. A., Romić, D., Akber, M. A., & Romić, M. (2018). Trace metals accumulation in soil irrigated with polluted water and assessment of human health risk from vegetable consumption in Bangladesh. *Environmental Geochemistry and Health*, *40*(1), 59–85. <https://doi.org/10.1007/S10653-017-9907-8>
- Jean, N., Dumont, E., Durrieu, G., Balliau, T., Jamet, J.-L., Personnic, S., & Garnier, C. (2012). Protein expression from zooplankton communities in a metal contaminated NW mediterranean coastal ecosystem. *Marine Environmental Research*, *80*, 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.06.004>
- Jouan, M., Garreau, P., & Raillard, O. (2001). *Elaboration d'une plate-forme de modelisation en Méditerranée: application à la Rade de Toulon*.
- Kabir, E., Ray, S., Kim, K.-H., Yoon, H.-O., Jeon, E.-C., Kim, Y. S., Cho, Y.-S., Yun, S.-T., & Brown, R. J. C. (2012). The scientificWorldJOURNAL Review Article Current Status of Trace Metal Pollution in Soils Affected by Industrial Activities. *The Scientific World Journal*, *2012*. <https://doi.org/10.1100/2012/916705>
- Lamarque, T. (2014). *Établissement d'une courbe de tarage des débits du cours d'eau du Las réalisée d'août à décembre 2013*.
- Layglon, N., Lenoble, V., Longo, L., D'Onofrio, S., Mounier, S., Mullot, J.-U., Sartori, D., Omanović, D., Garnier, C., & Misson, B. (2022). Cd transfers during marine sediment resuspension over short and long-term period: Associated risk for coastal water quality. *Marine Pollution Bulletin*, *180*, 113771. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113771>
- Layglon, N., Misson, B., Durrieu, G., Coclet, C., D'Onofrio, S., Dang, D. H., François, D., Mullot, J. U., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D., & Garnier, C. (2020). Long-term monitoring emphasizes impacts of the dredging on dissolved Cu and Pb contamination along with ultraplankton distribution and structure in Toulon Bay (NW Mediterranean Sea, France). *Marine Pollution Bulletin*, *156*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111196>
- Leysens, L., Vinck, B., van der Straeten, C., Wuyts, F., & Maes, L. (2017). Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*, *387*, 43–56. <https://doi.org/10.1016/J.TOX.2017.05.015>
- Li, L., Ni, J., Chang, F., Yue, Y., Frolova, N., Magritsky, D., Borthwick, A. G. L., Ciais, P., Wang, Y., Zheng, C., & Walling, D. E. (2020). Global trends in water and sediment fluxes of the world's large rivers. *Science Bulletin*, *65*(1), 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.09.012>
- Lorrain, A., Savoye, N., Chauvaud, L., Paulet, Y. M., & Naulet, N. (2003). Decarbonation and preservation method for the analysis of organic C and N contents and stable isotope ratios

- of low-carbonated suspended particulate material. *Analytica Chimica Acta*, 491(2), 125–133. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00815-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00815-8)
- Lučić, M., Jurina, I., Ščančar, J., Mikac, N., & Vdović, N. (2019). Sedimentological and geochemical characterization of river suspended particulate matter (SPM) sampled by time-integrated mass flux sampler (TIMS) in the Sava River (Croatia). *Journal of Soils and Sediments*, 19(2), 989–1004. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2104-2>
- Magalhães, M. C. F. (2002). Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure and Applied Chemistry*, 74(10), 1843–1850. <https://doi.org/10.1351/PAC200274101843/MA-CHINEREADABLECITATION/RIS>
- Mandour, A., El-Sayed, M. K., El-Gamal, A. A., Khadr, A. M., & Elshazly, A. (2021). Temporal distribution of trace metals pollution load index in the Nile Delta coastal surface sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 167, 112290. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOL-BUL.2021.112290>
- Martin, J.-M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., & Han, G. (1989). River versus atmospheric input of material to the mediterranean sea: an overview. *Marine Chemistry*, 28(1–3), 159–182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90193-X)
- Mason, R. P. (2013). *Trace Metals in Aquatic Systems*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118274576>
- Masson, M., Angot, H., le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., le Coz, J., & Coquery, M. (2018). Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Science of The Total Environment*, 637–638, 538–549. <https://doi.org/10.1016/J.SCI-TOTENV.2018.04.343>
- Maurel, P., Courbon, P., Lamarque, T., Anthony, B., Blanc, J.-J., Garronne, C., le Guellec, G., Mateo, J., Milesi, P., Sabatier, L., & Tardy, A.-J. (2008). *Le Las : «Une rivière dans la ville» Synthèse sur l'Environnement Aquatique du Las et de la Vallée de Dardennes Toulon Provence Méditerranée Région Provence Alpes Côte d'Azur-Var-FRANCE*.
- Mazoyer, C., Vanneste, H., Dufresne, C., Ourmières, Y., Magaldi, M. G., & Molcard, A. (2020). Impact of wind-driven circulation on contaminant dispersion in a semi-enclosed bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 233. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106529>
- Meybeck, M. (2001). River sediment transport and quality: From space and time variability to management. *Houille Blanche*, 6–7, 34–43. <https://doi.org/10.1051/lhb/2001067>
- Miller, C. v., Foster, G. D., & Majedi, B. F. (2003). Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin,

- United States. *Applied Geochemistry*, 18(4), 483–501. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00103-8)
- Misson, B., Garnier, C., Lauga, B., Dang, D. H., Ghiglione, J. F., Mullet, J. U., Duran, R., & Pringault, O. (2016). Chemical multi-contamination drives benthic prokaryotic diversity in the anthropized Toulon Bay. *Science of the Total Environment*, 556, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.038>
- Morel, F. M. M., Milligan, A. J., & Saito, M. A. (2014). Marine Bioinorganic Chemistry: The Role of Trace Metals in the Oceanic Cycles of Major Nutrients. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 8, 123–150. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00605-7>
- Morley, N. H., Burton, J. D., Tankere, S. P. C., & Martin, J. M. (1997). Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3–4), 675–691. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00098-7](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00098-7)
- Nicolau, R. (2005). *Caractérisation et quantification des transferts dus aux petites rivières côtières méditerranéennes*. Université de Toulon.
- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., & Raynaud, M. (2012). Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Research*, 46(20), 6625–6637. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.031>
- Ogbeibu, A. E., Omoigberale, M. O., Ezenwa, I. M., Eziza, J. O., & Igwe, J. O. (2014). Using Pollution Load Index and Geoaccumulation Index for the Assessment of Heavy Metal Pollution and Sediment Quality of the Benin River, Nigeria. *Natural Environment*, 2(1), 1. <https://doi.org/10.12966/ne.05.01.2014>
- Ollivier, P., Hamelin, B., & Radakovitch, O. (2010). Seasonal variations of physical and chemical erosion: A three-year survey of the Rhone River (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 907–927. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.037>
- Ollivier, P., Radakovitch, O., & Hamelin, B. (2011). Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, 285(1–4), 15–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>
- Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., & Lucas, Y. (2013). Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Marine Pollution Bulletin*, 69(1–2), 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.023>
- Oursel, B., Garnier, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Pairaud, I., Omanović, D., Cossa, D., & Lucas, Y. (2014). Flood inputs in a mediterranean coastal zone impacted by a large urban

- area: Dynamic and fate of trace metals. *Marine Chemistry*, 167, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.08.005>
- Palma, P., Ledo, L., & Alvarenga, P. (2015). Assessment of trace element pollution and its environmental risk to freshwater sediments influenced by anthropogenic contributions: The case study of Alqueva reservoir (Guadiana Basin). *CATENA*, 128, 174–184. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2015.02.002>
- Patel-Sorrentino, N., Benaim, J. Y., Cossa, D., & Lucas, Y. (2011). Synthesis of hydrochloric acid solution for total mercury determination in natural waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(3), 1389–1392. <https://doi.org/10.1007/S00216-010-4432-Y>
- Petelet, E., Luck, J. M., ben Othman, D., Negrel, P., & Aquilina, L. (1998). Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France: 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. *Chemical Geology*, 150(1–2), 63–83. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00053-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00053-9)
- Poonkothai, M., & Shyamala Vijayavathi, B. (2012). Nickel as an essential element and a toxicant. *International Journal of Environmental Sciences Poonkothai & Vijayavathi*, 1(4), 285–288. [www.crdeep.com](http://www.crdeep.com)
- Potot, C., Féraud, G., Schärer, U., Barats, A., Durrieu, G., le Poupon, C., Travi, Y., & Simler, R. (2012). Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr-Pb-O isotopes in a Mediterranean catchment: The case of the Lower Var Valley (south-eastern France). *Journal of Hydrology*, 472–473, 126–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.023>
- Pougnet, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dang, D. H., Lanceleur, L., Mullet, J. U., Lenoble, V., & Blanc, G. (2014). Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environmental Science and Pollution Research*, 21(10), 6640–6651. <https://doi.org/10.1007/S11356-014-2576-6>
- Raj, D., & Maiti, S. K. (2019). Sources, toxicity, and remediation of mercury: an essence review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(9). <https://doi.org/10.1007/S10661-019-7743-2>
- Reimann, C., Siewers, U., Skarphagen, H., & Banks, D. (1999). *Does bottle type and acid-washing influence trace element analyses by ICP-MS on water samples?*
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., le Gall, M., & Elbaz-Poulichet, F. (2015). Variation of dissolved and particulate metal(loid) (As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) concentrations under varying discharge during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River

- (France). *Journal of Geochemical Exploration*, 158, 132–142.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.010>
- Rousseau, C., Baraud, F., Leleyter, L., & Gil, O. (2009). Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 953–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.083>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 4, pp. 1–51). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Saur, F. (2012). II. Les océans et les mers. In *Géographie physique* (pp. 29–54). Presses Universitaires de France. <https://doi.org/10.3917/puf.saur.2012.01.0029>
- Sigg, L., Stumm, W., & Behra, P. (1992). *Chimie des milieux aquatiques*.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 2000 39:6, 39(6), 611–627.  
<https://doi.org/10.1007/S002540050473>
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J. U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., & Mounier, S. (2011). Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin*, 62(10), 2075–2086.  
<https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2011.07.022>
- Turner, A., Millward, G. E., & le Roux, S. M. (2001). Sediment–Water Partitioning of Inorganic Mercury in Estuaries. *Environmental Science & Technology*, 35(23), 4648–4654.  
<https://doi.org/10.1021/es010933a>
- Viana, M., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., de Leeuw, F., & Lükewille, A. (2014). Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Science of the Total Environment*, 472, 825–833. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.11.140>
- Viers, J., Dupré, B., & Gaillardet, J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*, 407(2), 853–868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>
- Villeneuve, V., Légaré, S., Painchaud, J., & Vincent, W. (2006). *Dynamique et modélisation de l'oxygène dissous en rivière Dynamics and modelling of dissolved oxygen in rivers*. 19(4).  
<https://doi.org/10.7202/014414ar>
- Vukosav, P., Mlakar, M., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Pižeta, I., Pavlus, N., Špoljarić, I., Vurnek, M., Brozinčević, A., & Omanović, D. (2014). Heavy metal contents in water, sediment

and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia). *Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), 3826–3839. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2377-3>

Wafo, E., Abou, L., Nicolay, A., Boissery, P., Perez, T., Abondo, R. N., Garnier, C., Chacha, M., & Portugal, H. (2016). A chronicle of the changes undergone by a maritime territory, the Bay of Toulon (Var Coast, France), and their consequences on PCB contamination. *SpringerPlus*. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2715-2>

## Listes des Figures

Figure I-1 : Sources naturelles ou anthropiques des ETMM adapté de Gaillardet et al. (2003) .....	10
Figure I-2 : Schéma de transfert d'ETMM dans un fleuve impacté par des activités anthropiques (Foster & Charlesworth, 1996).....	14
Figure II-1 : Précipitations et température moyenne de la ville de Toulon (source : site data meteo.org).....	20
Figure II-2 Carte représentant les bassins versants et les points de prélèvements du Las (point vert), de l'Eygoutier (point rouge) et des dépôts atmosphériques (point jaune). Le point bleu représente la station d'épuration Amphora et le trait pointillé bleu matérialise l'émissaire de rejet des eaux traitées. ....	22
Figure II-3 : : schéma descriptif du prélèvement composite durant la crue .....	24
Figure II-4 : dispositif de collecte des dépôts humides et secs .....	31
Figure II-5 : Schéma du protocole de traitement des échantillons aqueux hors crue.....	33
Figure III-1 : Evolution temporelle du débit du Las (bleu) et des précipitations (gris) entre mars 2017 et mars 2019 .....	45
Figure III-2 : Evolution temporelle du débit du Las (bleu) et des MES (tirets jaune) entre mars 2017 et mars 2019 .....	47
Figure III-3 : Comparaison entre le carbone organique particulaire et azote particulaire dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des périodes de d'étiage et de crue dans les MES collectées ponctuellement (MES <sub>GF</sub> ) et dans les MES collectées dans les pièges à particules (MES <sub>TI</sub> ).....	50
Figure III-4 : Apport annuel en carbone organique (C <sub>org</sub> )et azote (N) durant l'étiage (BF) ou la crue (F) pour la période de mars 2017 à mars 2018 (P1) et de mars 2018 à mars 2019 (P2). Durant l'étiage, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent 5.4 % de la valeur pour le dissous et 7.1 % pour le particulaire.....	51
Figure III-5 : Apport annuel en ETMM durant l'étiage (BF) ou la crue (F) pour la période de mars 2017 à mars 2018 (P1) et de mars 2018 à mars 2019 (P2). Durant l'étiage, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la	

fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent 5.4 % de la valeur pour le dissous et 7.1 % pour le particulaire. ). Les pourcentages indiqués au-dessus des histogrammes indiquent la fraction particulaire de l'histogramme .....	57
Figure III-6 : Pourcentages d'apports annuels en ETMM du Las pour chaque fraction identifiée. ....	59
Figure III-7 : Evolution temporelle du débit de l'Eygoutier (bleu) et des précipitations (gris) entre juillet 2017 et mars 2019 .....	61
Figure III-8 : Evolution temporelle du débit de l'Eygoutier (bleu) et des MES (tirets jaune) entre juillet 2017 et mars 2019 .....	64
Figure III-9 : Comparaison entre le carbone organique particulaire et azote particulaire dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 lors des périodes de d'étiage et de crue dans les MES collectées ponctuellement (MES <sub>GF</sub> ) et dans les MES collectées dans les pièges à particules (MES <sub>TI</sub> ).....	68
Figure III-10 : Apport annuel en azote (N) et carbone organique (C <sub>org</sub> ) durant l'étiage (BF) ou la crue (F) pour durant 1 année (moyenne glissante entre juillet 2017 et mars 2019. Durant l'étiage, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent la variabilité entre les 9 années glissantes. ....	69
Figure III-11 : Apports annuels en ETMM de l'Eygoutier durant l'étiage (BF) ou la crue (F) pour la période de juillet 2017 à mars 2019. Durant l'étiage, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes blancs et la fraction particulaire en gris clair. Durant la crue, la fraction dissoute est représentée par les histogrammes texturé en vagues et la fraction particulaire en gris foncé. Les barres d'erreur représentent la variabilité observée sur les 9 années glissantes (voir texte). Les pourcentages indiqués au-dessus des histogrammes indiquent la fraction particulaire de l'histogramme.....	75
Figure III-12 : Pourcentages d'apports particuliers annuels en ETMM de l'Eygoutier durant la crue (F) en fonction de l'étiage (BF).....	76
Figure III-13 : Pourcentages d'apports annuels en ETMM de l'Eygoutier pour chaque fraction identifiée.....	77
Figure III-14 : Figure III-15 : Moyenne et déviation standard des facteurs d'enrichissement (EF) dans le Las et l'Eygoutier relatif à la teneur en Al et la composition de l'UCC (Rudnick & Gao, 2014) en échelle Log-Log. L'EF durant l'étiage est représenté en en fonction de l'EF durant la crue pour les particules discrètes, MES-GF (bleu) et les particules intégrées MES-TI (orange)	

dans les cadrants A et B. L'EF dans l'Eygoutier est représenté en en fonction de l'EF le Las pour les particules discrètes, MES-GF (bleu) et les particules intégrées MES-TI (orange) dans les cadrants C et D. La ligne en pointillée représente une distribution équilibrée. Le dégradé de couleur des axes représente les différentes classes d'EF selon Sutherland, 2000 comme indiqué dans la légende ..... 82

Figure III-16 : Coefficient de distribution ( $K_D$ ) dans le Las et l'Eygoutier pour As, Cu, Cr et Pb. Les disques noirs représentent la crue ; les carrés blancs l'étiage, la courbe orange le  $K_D$  optimisé à l'étiage et la ligne bleue le  $K_D$  optimisé en crue..... 85

Figure III-17 : Comparaison des  $\log K_D$  dans le Las et l'Eygoutier avec la rivière Chesterville (Miller et al., 2003) ..... 87

Figure III-18 : Comparaison des apports annuels du Las (à gauche) et de l'Eygoutier (à droite) pour les 8 ETMM étudiés..... 88

Figure III-19 : Comparaison des pourcentages d'apports en ETMM (particulaire et dissous) en régime d'étiage et de crue entre le Las et l'Eygoutier..... 89

Figure III-20 : Comparaison des flux spécifiques d'ETMM dissous et particulaires dans le Las et l'Eygoutier avec l'Eygoutier en 2004 (Nicolau et al., 2012), le Jarret et l'Huveaune (Oursel et al., 2013), et le Rhône en 2002 (Ollivier et al., 2011). La ligne pointillée représente la droite 1 :1. Les formes pleines représentent les périodes de crues, les formes vides les périodes d'étiage..... 91

Figure IV-1 : Comparaison entre les apports annuels (en  $g.m^{-2}.an^{-1}$ ) en carbone organique et azote dans les aérosols secs (DRY) et humides (WET) dans les fractions dissoutes (bleu) et particulaires (marron) entre les dépôts du site de la Seyne et ceux du Cap Ferrat..... 97

Figure IV-2 : Facteur d'enrichissement des ETMM normalisé à Al et aux teneurs dans la croûte terrestre (Rudnick & Gao, 2014) dans les aérosols secs et humides. La ligne pointillée représente la droite 1 :1..... 102

Figure IV-3 : Apports en ETMM dans les aérosols secs (DRY ; couleurs claires) et humides (WET ; couleurs foncées) à la Seyne-sur-Mer entre juillet 2019 et 2020 dans les phases particulaires (marron) et dissoutes (bleu)..... 104

Figure IV-4 : Comparaison entre les apports en Cd, Pb, Zn et Al dans les aérosols secs (couleurs claires) et humides (couleur foncées) à la Seyne-sur-Mer (cette étude) et au Cap Ferrat (dans les phases particulaires (marron) et dissoutes (bleu)..... 106

Figure IV-5 : Proportion des apports en ETMM entre (A) le Las et les aérosols dans la petite rade et entre (B) l'Eygoutier et les aérosols dans la grande rade. .... 108

Figure V-1 : carte des points de prélèvements dans la petite rade (points 1 à 18) et grande rade (19 à 41p) de Toulon.....	114
Figure V-2 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le cuivre dans la rade de Toulon.....	116
Figure V-3 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le plomb dans la rade de Toulon.....	117
Figure V-4 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le cadmium dans la rade de Toulon.....	118
Figure V-5 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le chrome dans la rade de Toulon.....	119
Figure V-6 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le nickel dans la rade de Toulon.....	120
Figure V-7 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le cobalt dans la rade de Toulon.....	121
Figure V-8 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le zinc dans la rade de Toulon.....	122
Figure V-9 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour l'arsenic dans la rade de Toulon.....	123
Figure V-10 : schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour le mercure dans la rade de Toulon.....	124
Figure V-11 schéma récapitulatif des différentes sources et puits pour l'indicateur METOX dans la rade de Toulon .....	125

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Apports fluviaux et atmosphériques à l'océan à l'échelle mondiale d'après (Mason, 2013).....	14
Tableau II-1 : Gamme étalon, limites de détection et de quantification des ions majeurs (données LASEM 2021).....	38
<i>Tableau III-1 : Paramètres physico-chimiques (matières en suspension, débit, température, conductivité spécifique, oxygène dissous et chlorophylle-a) dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des prélèvements ponctuels et durant les mesures continues en période d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....</i>	<i>46</i>
Tableau III-2 : Conditions hydrologiques durant les deux années d'études du Las. ....	48
<i>Tableau III-3 : Carbone organique dissous et particulaire, azote dissous, azote organique dissous et azote particulaire dans les Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des périodes d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau III-4 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des cations, anions et carbone inorganique dissous dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....</i>	<i>52</i>
Tableau III-5 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dissous dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec les concentrations seuils des normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	54
Tableau III-6 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM particuliers dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	54
Tableau III-7 : Teneur moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les particules (MES <sub>GF</sub> pour les particules filtrées ponctuellement et MES <sub>TI</sub> pour celles collectées dans le piège) dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue.	

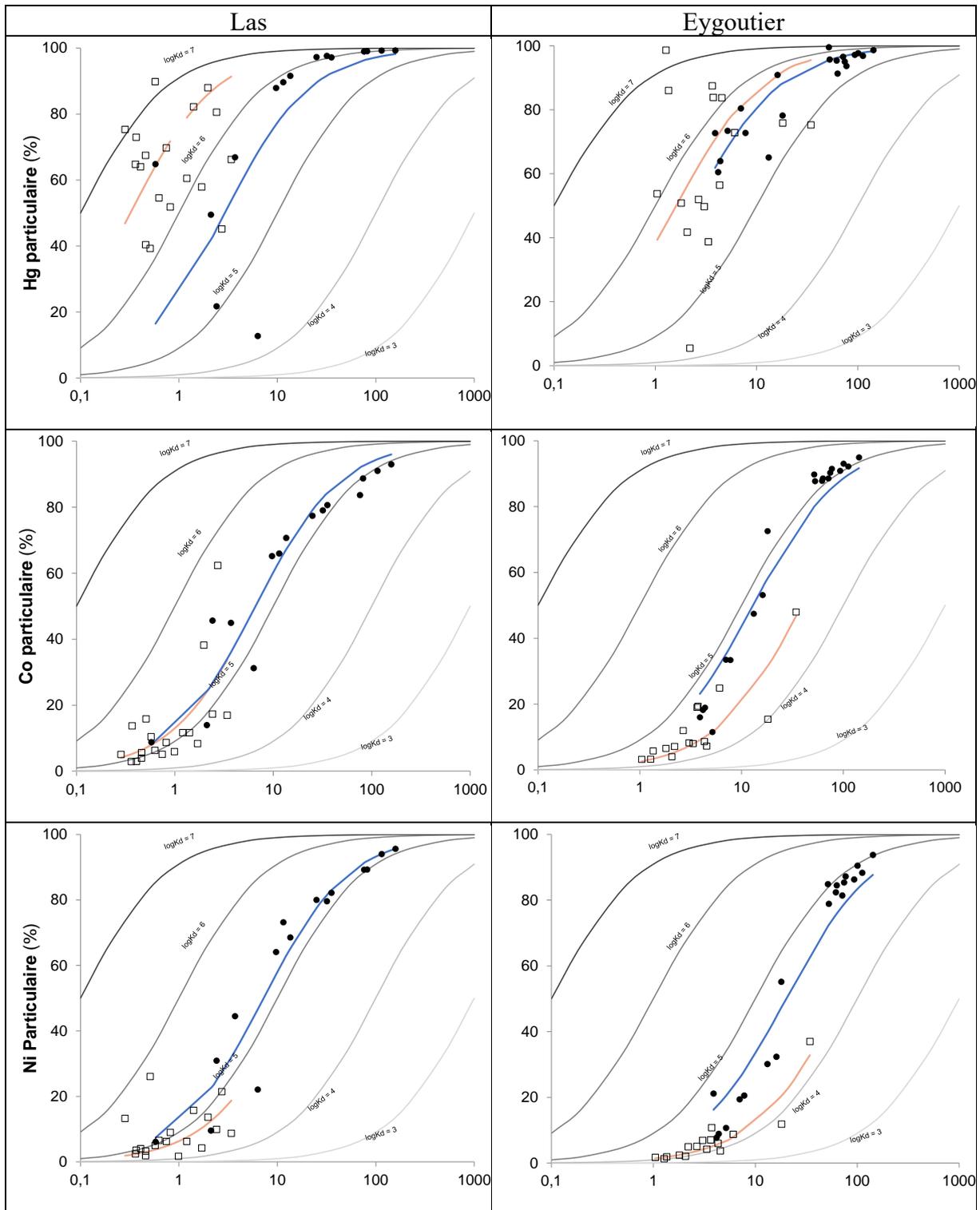
Comparaison avec le niveau S1 (arrêté 9 août 2006). "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.....	56
<i>Tableau III-8 : Paramètres physico-chimiques (matières en suspension, débit, température, conductivité spécifique, oxygène dissous et chlorophylle-a) dans l'Eygoutier lors des prélèvements ponctuels (entre juillet 2017 et mars 2019) et durant les mesures continues (entre décembre 2017 et mars 2019) en période d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....</i>	<i>63</i>
Tableau III-9 : Conditions hydrologiques durant la totalité de l'étude et pour une moyenne annuelle glissante. ....	65
Tableau III-10 : Carbone organique dissous et particulaire, azote dissous, azote organique dissous et azote particulaire dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 lors des périodes d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	67
Tableau III-11 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des cations, anions et carbone inorganique dissous dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes .....	70
Tableau III-12 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dissous dans l'Eygoutier entre mars 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec les concentrations seuils des normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	71
Tableau III-13 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM particuliers dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	71
Tableau III-14 : Teneur moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les particules (MES <sub>GF</sub> pour les particules filtrées ponctuellement et MES <sub>TI</sub> pour celles collectées dans le piège) dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 durant le régime d'étiage et de crue. Comparaison avec le niveau S1. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	73
Tableau III-15 : Concentrations moyennes dissoutes en ETMM (en µg.L <sup>-1</sup> , sauf Hg en ng.L <sup>-1</sup> ) dans le Las et l'Eygoutier en comparaison d'autres fleuves, le Rhône ((Ollivier et al., 2011),	

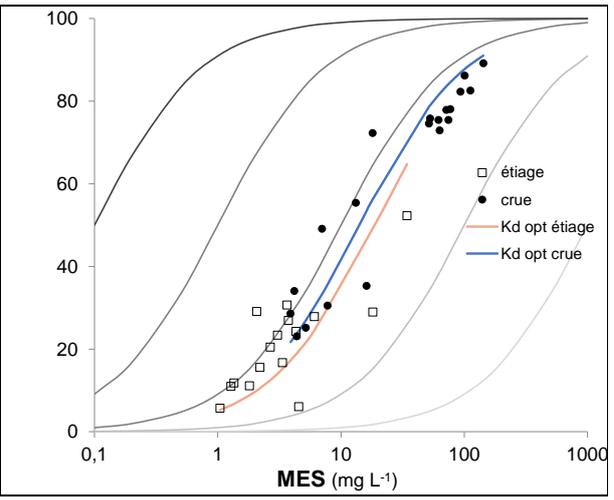
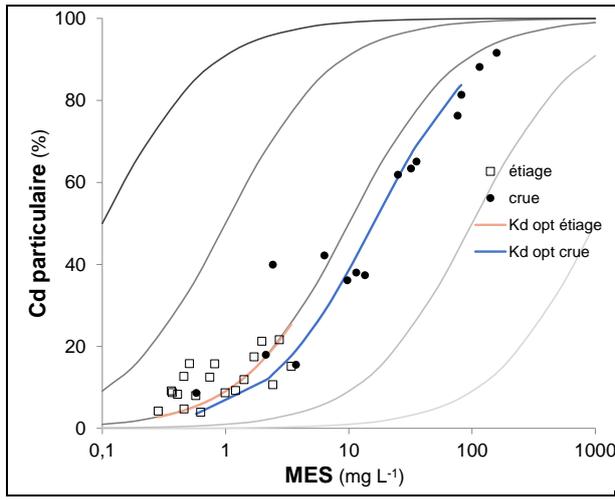
l'Huveaune et le Jarret (Oursel et al., 2013, 2014), l'Eygoutier en 2004 (Nicolau et al., 2012), les rivières mondiales (Gaillardet et al., 2003).....	78
Tableau III-16 : Teneurs moyennes en Cd, Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Hg (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Al dans les MES du Las et de l'Eygoutier, dans les MES du Rhône (Ollivier et al., 2011), de l'Huveaune et du Jarret (Oursel et al., 2013, 2014), de l'Eygoutier en 2004 (Nicolau et al., 2012) durant l'étiage et la crue, dans les rivières mondiales (Viers et al., 2009) et dans la couche supérieure de la croûte terrestre UCC (Rudnick & Gao, 2014). ....	80
Tableau III-17 : Comparaison des facteurs d'enrichissement (EF) de l'Eygoutier et du Las issus des calculs sur les $\text{MES}_{\text{GF}}$ du Tableau III-16 avec le Rhône, l'Huveaune et le Jarret et les rivières mondiales en régime d'étiage et de crue .....	83
Tableau IV-1 : Volume et masse de particules apportés par les aérosols.....	94
Tableau IV-2 : Direction principale du vent et vitesse moyenne durant chaque période de prélèvement d'aérosols secs entre juillet 2019 et juillet 2020.....	95
Tableau IV-3 : Concentrations moyennes en Carbone organique dissous et particulaire, azote dissous, azote organique dissous et azote particulaire dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et juillet 2020 en comparaison de celles mesurés au Cap Ferrat en 2016-2017. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	96
Tableau IV-4 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dissous dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020. Comparaison avec les concentrations seuils des normes de qualité environnementale en moyenne annuelle (NQE-MA) et en concentration maximale admissible (NQE-CMA). "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. Les valeurs dissoutes dans les aérosols secs se rapportent à la fraction solubilisable dans de l'eau mQ....	99
Tableau IV-5 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les particules d'aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020 rapportées au volume. Comparaison avec le niveau S1. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. Les valeurs particulières dans les aérosols secs se rapportent à la fraction solubilisable dans de l'eau mQ. ....	99
Tableau IV-6 : Teneur moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des ETMM dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et 2020. Comparaison avec le niveau S1. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes. ....	101

Tableau IV-7 : Apport moyen moyenne ou minimum et maximum des ETMM dissous et particulaires dans les aérosols secs et humides en $\mu\text{g.m}^2.\text{an}^{-1}$ issus des travaux de Guieu et al. (1997) .....	105
Tableau IV-8 : Comparaison des apports en ETMM ( $\text{kg.an}^{-1}$ ) par les aérosols et le las à la petite rade de Toulon .....	109
Tableau IV-9 : Comparaison des apports en ETMM ( $\text{kg.an}^{-1}$ ) par les aérosols et l'Eygoutier à la grande rade de Toulon .....	109
Tableau V-1 : Concentration Moyenne Pondérée (CMP) en $\mu\text{g L}^{-1}$ et Flux moyen annuel (FMA) en $\text{kg an}^{-1}$ dans les eaux brutes et traitées de deux stations d'épuration. Les valeurs en italiques sont calculées à partir de concentrations mesurées inférieures à la limite de quantification (LQ), et retenues comme étant égales à $LQ/2$ pour les calculs. ....	112
Tableau V-2 : Calcul de l'indice METOX pour le Las et l'Eygoutier .....	113

# Annexes

Annexe 1 : Coefficient de distribution ( $K_D$ ) dans le Las et l'Eygoutier pour Hg, Co, Ni et Cd. Les disques noirs représentent la crue ; les carrés blancs l'été, la courbe orange le  $K_D$  optimisé à l'été et la ligne bleue le  $K_D$  optimisé en crue.





Annexe 2 : Comparaison entre le carbone organique particulaire et azote particulaire dans le Las entre mars 2017 et mars 2019 lors des périodes d'étiage et de crue dans les MES collectées ponctuellement (MES<sub>GF</sub>) et dans les MES collectées dans les pièges à particules (MES<sub>TI</sub>). "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

		Carbone Organique Particulaire	Azote Particulaire
		COP	NP
Paramètre		mg <sub>C</sub> .g <sup>-1</sup>	mg <sub>N</sub> .g <sup>-1</sup>
Las étiage	α moyenne	180	29
MES <sub>GF</sub>	α sd	82	15
	* min - max	40-360	6,9 - 64
Las crue	α moyenne	85	9,0
MES <sub>GF</sub>	α sd	41	5,9
	* min - max	17 - 170	2,6 - 28
Las étiage	α moyenne	65	5,4
MES <sub>TI</sub>	α sd	36	2,9
	* min - max	13 - 110	1,4 - 9,8
Las crue	α moyenne	48	3,1
MES <sub>TI</sub>	α sd	24	1,6
	* min - max	31 - 84	2,1 - 5,4

Annexe 3 : Comparaison entre le carbone organique particulaire et azote particulaire dans l'Eygoutier entre juillet 2017 et mars 2019 lors des périodes de d'été et de crue dans les MES collectées ponctuellement (MES<sub>GF</sub>) et dans les MES collectées dans les pièges à particules (MES<sub>TI</sub>). "α" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

Paramètre		Carbone Organique Particulaire COP mg <sub>C</sub> .g <sup>-1</sup>	Azote Particulaire NP mg <sub>N</sub> .g <sup>-1</sup>
Eygoutier été	α moyenne	160	24
	α sd	58	8,6
	MES <sub>GF</sub> * min - max	61 - 300	12 - 64
Eygoutier crue	α moyenne	81	9,1
	α sd	22	3,6
	MES <sub>GF</sub> * min - max	57 - 120	5.6 - 23
Eygoutier été	α moyenne	68	6,3
	α sd	1,1	0,78
	MES <sub>TI</sub> * min - max	67 - 69	5,8 - 6,9
Eygoutier crue	α moyenne	77	6,1
	α sd	11	0,53
	MES <sub>TI</sub> * min - max	64 - 96	5,2 - 6,7

Annexe 4 : Concentration moyenne, écart type (sd) minimum et maximum des cations, anions et carbone inorganique dissous dans les aérosols secs et humides entre juillet 2019 et juillet 2020. "□" fait référence aux valeurs sans valeurs extrêmes et "\*" fait référence aux valeurs incluant les valeurs extrêmes.

Paramètre	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CID
unité	mg.L <sup>-1</sup>							
Aérosols □ moyenne	2,5	0,19	0,25	3,6	4,2	3,8	1,3	1,6
secs □ sd	1,2	0,06	0,04	0,92	2,2	1,3	0,42	0,65
* min - max	1,1 - 4,1	0,13 - 0,72	0,20 - 0,53	2,6 - 5,4	1,6 - 6,8	2,4 - 6,1	0,96 - 2,1	0,93 - 2,7
Aérosols □ moyenne	3,1	0,22	0,55	3,3	5,5	2,7	1,8	1,1
humides □ sd	1,9	0,15	0,48	1,6	3,7	1,7	0,65	1,0
* min - max	1,0 - 11	0,12 - 0,48	0,24 - 1,5	1,0 - 5,9	1,0 - 25	0,52 - 7,0	1,1 - 3,1	0,22 - 3,2