

Transferts et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière. : Impact d'une grande agglomération méditerranéenne

Benjamin Oursel

▶ **To cite this version:**

Benjamin Oursel. Transferts et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière. : Impact d'une grande agglomération méditerranéenne. Autre. Université de Toulon, 2013. Français. NNT : 2013TOUL0019 . tel-01132521

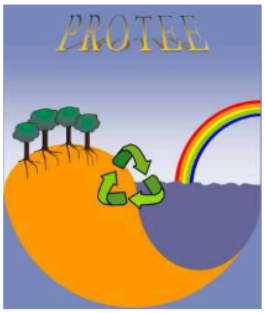
HAL Id: tel-01132521

https://theses.hal.science/tel-01132521v1

Submitted on 17 Mar 2015

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

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



UNIVERSITÉ DE TOULON

THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULON

Ecole doctorale Mer et Sciences

Discipline : Chimie de l'Environnement

Transferts et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière. Impact d'une grande agglomération méditerranéenne

---

Présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2013 par

Benjamin OURSEL

Membres du Jury :

Elbaz-Poulichet F.	Directrice de recherche CNRS, Université de Montpellier 2	Rapporteur
Radakovitch O.	Maître de conférences (HDR), Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Schäfer J.	Professeur, Université de Bordeaux 1	Examinateur
Waeles M.	Maître de conférences, Université de Bretagne Occidentale	Examinateur
Garnier C.	Maître de conférences (HDR), Université de Toulon	Co-directeur
Lucas Y.	Professeur, Université de Toulon	Co-directeur

Résumé

Titre : Transferts et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière, impact d'une grande agglomération méditerranéenne.

L'étude réalisée lors de ce travail de thèse porte sur l'évaluation de l'impact de l'agglomération Marseillaise sur le milieu côtier à travers la quantification des éléments traces métalliques (ETM) et du carbone organique. Sur le littoral méditerranéen français, Marseille représente la plus grande agglomération (~ 1.7M Ha) et possède la station d'épuration (STEP) enterrée la plus grande d'Europe (capacité de 1.62M équivalent-habitants), avec une façade directement ouverte sur la Méditerranée. L'impact de cette zone urbaine et industrialisée (flux brut) sur la zone côtière reste mal compris, de par la multiplicité des sources (apports directs (rivières/effluents) *vs.* apports diffus (friches industrielles côtières, aérosols, ...)) en partie contrôlée par le climat. Il en est de même des mécanismes de transfert des contaminants conditionnant leur devenir dans le milieu marin (flux nets vers le large). Dans ce contexte, différentes campagnes de prélèvements d'eau et de sédiments ont été mises en œuvre sous des conditions climatiques contrastées (temps sec *vs.* pluie) dans les rivières ainsi qu'en mer, le long d'un transect allant de la côte à plus de 2 km au large des rejets. Les objectifs de cette étude visaient à déterminer les sources de contaminants au milieu côtier et à comprendre leurs mécanismes de transfert et leur devenir en mer. Par temps sec, les résultats obtenus ont montré que la dynamique du système est principalement contrôlée par les rejets de la STEP qui, par exemple, est responsable à plus de 75% des apports en Ag, Cu ou Pb au milieu côtier. Une fois en mer, les différents ETM analysés présentent un profil non conservatif, dû à un fractionnement dissous/particulaire hors équilibre dans les émissaires associé à un relargage rapide au début du gradient de salinité. Ces résultats ont été confirmés par une expérience de remobilisation réalisée au laboratoire permettant de mieux comprendre la cinétique de désorption des ETM. Dans ces conditions, il a été démontré qu'il était indispensable de filtrer sur le terrain les échantillons pour ne pas sous-estimer la fraction dissoute des ETM. Par temps de pluie, le suivi des apports au cours d'une crue a montré la très grande réactivité du système, typique de rivières côtières. La majorité des ETM, transportés principalement sous forme particulaire, subissent une fois en mer des processus de désorption avec des cinétiques plus lentes et à des salinités plus importantes que par temps sec. Ces différences sont probablement liées à la nature des particules, urbaines et très organiques par temps sec, plutôt terrigène et inorganiques par temps de pluie. Enfin, une expérience de vitesse de chute des particules transitant dans le système par temps sec et de pluie a été développée au laboratoire. Elle a permis de caractériser les particules étudiées par des paramètres physico-chimiques intégrables au modèle hydro-sédimentaire de l'IFREMER, permettant de mieux évaluer le devenir des particules en zone côtière.

Mots clés : Eléments traces métalliques, eaux usées, agglomération méditerranéenne, mécanismes de transfert en mer, rivières urbaines, station d'épuration

Abstract

Title: Metallic contaminants transfer and dynamic in coastal zone, impact from a large Mediterranean agglomeration.

The aim of this PhD was to evaluate the impact from Marseille agglomeration on the coastal area, using trace metals and organic carbon quantification. On the French Mediterranean coast, Marseille is the largest agglomeration (~1.7M inhabitants), located directly on coast and have the biggest European underground wastewater treatment plan (WWTP, 1.62M eq). The impact of this urbanized and industrialized area on the coastal zone (bulk fluxes) remains misunderstood, because of the multiplicity of contaminant sources (direct inputs (rivers/effluents) vs. diffusive ones (coastal industrial wasteland, aerosols, …)) partly controlled by climatic conditions. Similarly, the transfer mechanisms of contaminants that control their fate to the open sea (net fluxes) have to be studied. In such context, numerous water and sediment sampling campaigns were performed during contrasted climatic conditions (baseflow vs. flood) in the tributaries and along a 2km coastal-offshore transect in front of the outputs. The main objectives of this study were to determine contaminants sources, transfer mechanisms and fate in the coastal zone. During baseflow conditions, results have shown that the system dynamic is mainly controlled by the WWTP inputs, that are for instance the main contributor (>75%) of Ag, Cu or Pb inputs to the coastal area. When discharged to the sea, the studied trace metals presented non-conservative behaviours, consecutive to a dissolved/particulate fractionation out of equilibrium in the outlets associated to fast remobilization at the beginning of the salinity gradient. These results were confirmed by lab remobilization experiments allowing to better understand the desorption kinetics of trace metals. Under such conditions, it was demonstrated that on-field filtration is a prerequisite to avoid under-estimation of the dissolved fraction of trace metals. The monitoring of a flood event during a rainy period has shown the high reactivity of the studied system, a peculiarity of Mediterraneean coastal rivers. Most of the studied trace metals, mainly brought in the particulate fraction, suffer desorption processes when discharged to the sea, a process characterized by kinetics slower and effective at higher salinity in comparison to baseflow inputs. These differences are most probably linked to the nature of particles being urban and organic during baseflow, mostly terrigeneous and inorganic during flood. Finally, a settling rate experiment was designed in the lab in order to evaluate the physical and chemical characteristics of representative particles. The obtained parameters were integrated in the 3D hydrodynamic and sediment transport model of IFREMER allowing to better evaluate the fate of polluted particles in the coastal area.

Keywords: Trace metals, wastewaters, Mediterranean agglomeration, transfer mechanisms to the sea, urban rivers, wastewater treatment plan

Remerciements

Ca y est c'est fini !!!! C'est à la fois avec une grande joie et avec un pincement au cœur que je dis cela… Et oui, c'est la fin d'une époque comme je le dis souvent et me voilà dans la cour des grands ! Il faut savoir quand même, qu'il a été dur pour moi de faire une thèse, c'était impensable au départ et puis au fil du temps on se prend au jeu et c'est parti, c'est le début d'une grande aventure. Beaucoup de personnes ont contribué à ce que ces travaux de thèse soient une réussite, j'espère ne pas en oublier dans ces remerciements.

Tout d'abord je remercie mes anciens encadrants de Rouen (Valérie et Pascal) et de Perpignan (Florence) qui m'ont encouragé à m'engager dans ces travaux de thèse, c'est sûr que sans eux, il n'y aurait pas eu de thèse pour moi.

Ensuite je souhaite remercier bien évidemment les membres de mon jury : Françoise Elbaz-Poulichet, Jörg Schäfer, Oliver Radakovitch et Matthieu Waeles pour leur travail et leurs remarques sur mon manuscrit et mon oral.

Commençons ensuite par remercier les gens de mon labo, mais par où commencer !! Tout d'abord je remercie Nath, pour ces discussions et ces moments de propreté, on se comprenait bien pour ça ;-). Patricia, ralala je ne peux pas t'oublier, ma collègue de MON bureau, ça a été en tout cas pour moi, un réel plaisir de travailler au sein du même clapier, on a bien rigoulé sans s'engueuler ! J'en profite pour remercier Bobo (alias maitre) avec qui j'ai bien rigolé aussi et avec qui je rigole toujours (on l'a bien dressé patricia hein ☺) et merci pour tes cafés du matin ! Du coup merci à sa nouvelle collègue de bureau qui a mis 6 mois pour voir que j'existais, mais oui je te taquine ma ptite Isa, courage toi aussi tu vas l'avoir !!! Merci aussi à toi au grand papi, pour les cafés partagés, les bons moments arhumatisés, les conseils et les discussions avec tes grands souvenirs (s'effaçant peu à peu…) (merci à maman catherine aussi). Passons au p'tit Gégé, merci pour ces bons moments de rigolades et de discussion et pour ton bon café ☺. Un grand merci à Thibault et p'tit Benjy, de futurs rugbymen formidables !!!! Merci à Véro pour ces fous rires qu'on reconnaîtrait entre 1000 et le soutien pour finir cette thèse ! Bien évidemment je n'oublie pas mes 2 ptits loulous, mon grand Simon tout d'abord avec qui j'ai partagé de bons moments de dessins, foot, rigolades, chips… Tu me manqueras beaucoup mais promis on se reverra et n'oublies pas, d'abord tu montres tes copines à tonton Ben ;-). Et la petite Jeanne qui est aussi attachante que son grand frère, beaucoup de bonnes choses pour vous 2 !! Merci à toi aussi Natacha, pour ces petites engueulades qui me font rire, reste dans tes étoiles ☺.

Je remercie également tous les doctorants du labo que j'ai pu cottoyer pendant ma thèse, en commençant par le père Tessier qui a fini un an avant moi mais avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments et qui m'a fait découvrir de nouvelles choses (laissez faire votre imagination !). Merci à Hanane, à la fois pour avoir été là au Maroc et pour les rigolades au labo, maintenant c'est à toi tu y es presque, courage ! Merci à Huy, pour ces discussions de fin de thèse qui m'ont beaucoup plu et qui m'ont fait évoluer (qui l'aurait cru !), tu manques un peu d'entrainement pour l'apéro mais courage ca viendra ☺ !! Cheikh merci aussi à toi, bon tu ne bois pas mais essaie tu verras ça peut changer plein de choses !!! Merci aux autres doctorants ou ATER passés ou toujours là : Sophie, Yannick, Nico, Ahlem, Perrine, …

Merci aussi aux étudiants(es) que j'ai pu encadrer pendant leur stage et pour les apéros aussi ! Je parle beaucoup d'apéros mais c'est lors de ces moments que les débats sur la recherche s'engagent !! Merci donc à Julia, Laure, Josselin, Madi, Cédric, Gabi, Emilie, … merci à tous !

Merci à celle qui fait tourner ce labo, merci à toi oh La Marie !!! Pour les ordres de missions au dernier moment, ta bonne humeur et tes moments de gueulades… On se revoit derrière un

trou (normand bien sûr !). Merci à ta collègue de pas très loin, ma petite Adeline… merci à toi, beaucoup de courage à toi pour la suite et continue à être toi !!! ☺

Merci à mes encadrants de thèse, Yves et Cédric ! C'est grâce à vous que j'en suis là maintenant, un grand merci, pour les bons moments lors des congrès ou des missions, hein Ced ;-) et pour les discussions sur la façon de voir les choses et les ptits calva (tout vite, cul sec) hein Yves ! Merci à tous les 2, vraiment du fond du cœur et j'espère qu'on restera en contact professionnel mais aussi personnel ;-).

Ca arrive à ton tour au grand Mounier ! Beaucoup de remerciements pour tout et ca fait beaucoup de choses : pour la thèse, la salsa, l'apéro (encore et toujours), la plage, les restos, le ciné, … pour la vie de tous les jours quoi ! Marseille n'est pas si loin et je sais qu'on se reverra ! Merci bien évidement à ma petite Sophie pour sa joie et ses moments de réconforts, de conseils, de remontage de bretelles et aussi merci à vos enfants !!!

Un grand merci au Dudu, qui va être de nouveau papa et que l'on va reperdre un bon moment ☺ ! C'est grâce aussi à toi que cette thèse est ce qu'elle est (à toi de voir si c'est bien ou pas !), et oui car tu m'as beaucoup aidé, on a partagé beaucoup de choses… (dans les égouts bien sûr, mais en mer aussi, à terre, au bar, au labo, …). Bref c'est grâce à toi et papi que le labo tourne alors continuez à être comme vous êtes les copains !! De grosses bises à Quentin et Hélène ☺. Merci aussi au petit Martino pour son aide lors des petits soucis techniques de thèse ! Toujours dispo quand il faut ☺

Mon ami Léo, je te remercie pour tous ces moments arhumatisés, et oui pas de rencontre sans Rhum !!! Je sais qu'on se reverra et je sais que le peu de temps qu'on a passé ensemble au labo était vraiment super ! Merci à ta Julie aussi ! Ah la p'tite Vincente, elle me manque pour la pause café, pour nos grandes discussions sur la vie et le couple, mais pas que… J'espère qu'on se reverra à Marseille !!! J'en profite pour remercier les physiciens avec qui on rigole aussi, même si ce ne sont pas des chimistes ☺ : Roland, Xavier, …

Un énorme merci à mes Mamans et oui, sans elles je n'aurais peut être pas tenu ! Elles sont formidables, elles se complètent, elles sont belles, bref de vraies mamans, qui me manquent beaucoup ! Merci ma petite Annick (Mam) pour tes moments de réconfort, tes conseils, ta douceur et ta gentillesse et merci pour nos discussions à n'importe quelle heure, merci d'avoir été là pour tout !!! Merci à ma ptite Annie, un jour peut être… ☺, merci pour les TP avec toi où je savais déjà tout mais bon ;-), merci d'avoir été là pour tes conseils, nos discussions, ta douceur et ta compréhension ! Merci ma ptite Maëlle (Mam Ours), qui est arrivée en même temps que moi et avec qui j'ai beaucoup discuté… merci pour nos discussions tard le soir, ta façon de me remettre en place et merci d'avoir toujours été là ! Merci à toi Mireille, la doyenne des mamans, on aura seulement passé presqu'un an ensemble au labo, mais quelle année ! Et puis on s'en vu en dehors du labo, avec ta formidable famille que je remercie au passage pour son accueil chaleureux ! merci de répondre toujours présente pour un verre et un repas ensemble, merci pour tout Mireille !

Enfin je remercie ma famille forcément, mes parents que du coup j'ai laissé depuis un moment déjà, merci pour votre aide et votre soutien ! Faudrait descendre plus souvent quand même !! Merci à mes frères d'être là même si on ne rigole pas tout le temps, j'aime bien que vous soyez là ! Merci à mes grands-parents qui ont une place très chère à mon cœur, merci aussi aux tatas de fréjus, cousine, cousins, … Merci la famille !! Je finirai par remercier la dernière arrivée mais qui compte vraiment beaucoup pour moi, merci pour ta patience pour finir cette thèse et merci d'être là à mes côtés ma p'tite Alex !!!

Pour résumé (et oui il le faut), une super thèse avec des gens formidables !!! MERCI !

Sommaire

Résumé 3

Remerciements 5

Sommaire 7

INTRODUCTION *13*

Chapitre 1: GENERALITES *17*

I-1. Notion d'Elément Trace Métallique (ETM) 18

I-2. Spéciation des ETM 19

I-3. La matière organique dissoute (MOD) 20

I-4. Origine des ETM dans les rivières 21

I-5. Distribution des ETM dans les rivières 24

I-6. Origine des ETM en mer méditerranéenne 26

I-7. Principaux mécanismes de transfert opérant en zone estuarienne 28

I-8. Comportement des ETM 29

I-8.1. Le Cadmium (Cd) 29

I-8.2. Le Cuivre (Cu) 30

I-8.3. Le Plomb (Pb) 31

I-8.4. Le Zinc (Zn) 32

I-9. Comportement du carbone organique 33

I-10. Compartiment sédimentaire marin 33

I-11. Particularité du système marseillais 35

Chapitre 2: MATERIELS ET METHODES *37*

II-1. Présentation du site d'étude 38

II-1.1. Contexte de l'étude 38

II-1.1.1. Projet GIRAC-PACA 39

II-1.1.2. Projet MARSECO 40

II-1.2. Réseau d'assainissement 41

II-1.3. Réseau hydrographique 44

II-1.4. Calanque de Cortiou 46

II-1.5. Site de l'Escalette 47

II-2. Stratégie d'échantillonnage 48

II-2.1. Prélèvements aqueux 48

II-2.1.1. Préparation du flaconnage 48

II-2.1.2. Prélèvements en rivières 49

II-2.1.3. Prélèvements dans les émissaires 50

II-2.1.4. Prélèvements en mer 51
II-2.2. Prélèvements solides 54
II-2.2.1. Particules de temps sec 54
II-2.2.2. Particules de temps de pluie 55
II-2.2.3. Sédiments 55

II.3 Traitement des échantillons et conditionnement 56
II.3.1. Filtration des échantillons aqueux 56
II.3.1.1. Matière organique et éléments majeurs 56
II.3.1.2. Métaux traces 57
II-3.2. Préparation des échantillons solides 58
II-3.2.1. Particules de temps sec 58
II-3.2.2. Particules de temps de pluie et sédiments 59

II-4. Analyse des échantillons 59
II-4.1. Paramètres physico-chimiques in situ 59
II-4.2. Caractérisation de la fraction dissoute 59
II-4.2.1. Analyse des formes de carbone dissous 59
II-4.2.2. Analyse de la fluorescence 3D de la matière organique dissoute 60
II-4.2.3. Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique 61
II-4.2.4. Analyse des ETM dissous dans les eaux douces par HR-ICP-MS 62
II-4.2.5. Analyse des ETM dissous dans les eaux de mer par voltamétrie 63
II-4.2.6. Analyse de l'Arsenic total dissous dans les eaux de mer par HG-AFS 66
II-4.3. Caractérisation de la fraction solide 67
II-4.3.1. Analyse des formes de carbone particulaire 67
II-4.3.2. Analyse du mercure particulaire 67
II-4.3.3. Minéralisation acide 68
II-4.3.4. Analyse des ETM particulaires dans les minéralisats par HR-ICP-MS 69
II-4.3.5. Analyse des éléments majeurs par FAAS 69

II-5. Expériences de vitesse de chute des particules dans l'eau de mer 70

II-6. Expériences de simulation de remobilisation des ETM en laboratoire 73
II-6.1. Simulation dans un gradient de salinité 73
II-6.2. Simulation dans l'eau de mer 75

Chapitre 3: ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS PAR TEMPS SEC 77

III-1. Préambule 78

III-2. Transfert et dynamique des contaminants métalliques par temps sec, article paru dans la revue « Marine Pollution Bulletin » 79
III-2.1. Introduction 80
III-2.2. Material and methods 82
III-2.2.1. Study site 82
III-2.2.2. Sampling 83
III-2.2.3. Sample filtration, conditioning and treatment 84
III-2.2.4. Remobilization experiment 85
III-2.2.5. Day monitoring of the outlet waters 85
III-2.2.6. Carbon analysis 85

III-2.2.7. Major elements and trace metals analysis 86
III-2.2.7.1. Dissolved trace metals in salt samples 86
III-2.2.7.2. Major ions in freshwater samples 86
III-2.2.7.3. Trace dissolved metals in freshwater samples and particulate metals 87
III-2.3. Results and Discussion 87
III-2.3.1. Dynamics of elements in the mixing zone 87
III-2.3.1.1. Salinity, dissolved oxygen and SPM 87
III-2.3.1.2. Organic matter 89
III-2.3.1.3. Dissolved and particulate metals 91
III-2.3.2. Daily estimated fluxes and specific fluxes during the dry period 96
III-2.3.3. Remobilization experiment 98
III-2.3.4. Comparison between on board and in laboratory filtration 100
III-2.3.5. Identification of an abnormal event 101
III-2.3.6. One-day outlet monitoring: evidencing the impact of TWW on the global elements discharge to the coastal zone 102
III-2.4. Concluding remarks 106

III-3. Données complémentaires 107
III-3.1. Dynamique des éléments dans les émissaires et devenir en mer 107
III-3-1.1. Monitoring des eaux des émissaires 107
III-3.1.2. Dynamique des éléments en mer, campagne du 18/04/2012 110
III-3.2. Le port de l'Escalette 113

III-4. Bilan du chapitre 115

Chapitre 4: DEVENIR EN MER DES PARTICULES ET CONTAMINATION DU SEDIMENT DE SURFACE DANS LA CALANQUE DE CORTIOU 117

IV-1. Préambule 118

IV-2. Devenir des particules en mer : caractérisation physique et chimique, article paru dans la revue « Estuarine Coastal and Shelf Science » 119
IV-2.1. Introduction 120
IV-2.2. Material and methods 122
IV-2.2.1. Study site 122
IV-2.2.2. Sampling and sample conditioning 123
IV-2.2.2.1. Rainy periods sampling 124
IV-2.2.2.2. Base-flow period sampling 124
IV-2.2.2.3. Sediment sampling 125
IV-2.2.3. Settling rates experiment 125
IV-2.2.4. Filtration protocols and filters treatment 125
IV-2.2.5. Mineralogical characterization 126
IV-2.2.6. Batch experiments 126
IV-2.2.7.Sample chemical analysis 126
IV-2.2.7.1. Particulate phase characterization 126
IV-2.2.7.1.1. Particulate carbon forms 126
IV-2.2.7.1.2. Major elements 127
IV-2.2.7.1.3. Minor and trace elements analysis 127
IV-2.2.7.1.4. Particulate mercury 127

IV-2.2.7.2. Dissolved phase characterization 128
IV-2.2.7.2.1. Dissolved Organic Carbon (DOC) 128
IV-2.2.7.2.2. Dissolved trace metals 128
V-2.2.8. Modeling of the fate of particulate pollutant released at Cortiou during a flood event 128
IV-2.3. Results and Discussion 129
IV-2.3.1. Mineralogical and elemental characteristics of flood deposits and baseflow suspended particles 129
IV-2.3.2. Data statistical analysis 132
IV-2.3.3. Settling rates experiments 134
IV-2.3.3.1. Settling rates and element distribution between particles 134
IV-2.3.3.2. Settling rates and sedimentation at sea 138
IV-2.3.4. Evaluation of the fate of particulate Pb input to the coastal zone during a flood event by modeling 139
IV-2.3.5. Element release in seawater 141
IV-2.4. Concluding remarks 142

IV-3. Supplementary information 144
IV-3.1. Calculation of settling velocity and corresponding particle diameter 144
IV-3.2. Results obtained for the trace elements analysis of certified material 145
IV-3.3. Modeling of the fate of particulate Pb released at Cortiou during a flood event 145
IV-3.3.1. The MARS3D RHOMA model 145
IV-3.3.2. Inputs of water, particles and contaminants from the city 147
IV-3.3.3. Hydrodynamics of the area during the flood event 149
IV-3.4. Additional figures 149

IV-4. Bilan du chapitre 155

Chapitre 5: ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS PAR TEMPS DE PLUIE 157

V-1. Préambule 158

V-2. Transfert et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière méditerranéenne par temps de pluie 159
V-2.1. Introduction 160
V-2.2. Material and methods 161
V-2.2.1. Study site 161
V-2.2.2. Sampling 163
V-2.2.2.1. Freshwater sampling 163
V-2.2.2.2. Seawater sampling 163
V-2.2.3. Sample filtration, conditioning and treatment 164
V-2.2.4. Remobilization experiment 165
V-2.2.5. Sample chemical analysis 165
V-2.2.5.1. Carbon forms analysis 165
V-2.2.5.2. Minor and trace elements analysis 165
V-2.2.5.2.1. Dissolved trace metals in salt samples 166
V-2.2.5.2.2. Particulate minor and trace elements and dissolved trace metals in freshwater samples 166
V-2.3. Results and Discussion 166
V-2.3.1. Dynamic of elements in tributaries during flood event 166

V-2.3.1.1. Suspended particulate matter 167
V-2.3.1.2. DOC, POC, DIC and conductivity 167
V-2.3.1.3. Minor and Trace Elements 169
V-2.3.1.3.1. Particulate and dissolved metal concentrations 169
V-2.3.1.3.2. Minor and trace elements content in the particulate fraction 172
V-2.3.2. Dynamics of elements in the mixing zone 175
V-2.3.2.1. Suspended particulate matter 175
V-2.3.2.2. DOC and POC 175
V-2.3.2.3. Trace metals 176
V-2.3.2.3.1. Cu 177
V-2.3.2.3.2. Pb 178
V-2.3.2.3.3. Cd 178
V-2.3.2.3.4. Zn 179
V-2.3.2.3.5. Co 179
V-2.3.2.3.6. Ni 179
V-2.3.2.3.7. As 180
V-2.3.3. Remobilization experiment 180
V-2.4. Concluding remarks 183

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 185

BIBLIOGRAPHIE 193

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX 207

PRODUCTION SCIENTIFIQUE 213

ANNEXES 217

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, l'anthropisation progressive des zones côtières dans le monde a entrainé des changements notables de la qualité biologique et chimique des eaux de mer côtières. A l'origine, les raisons qui ont poussé l'Homme à conquérir le littoral sont diverses : pêche, commerce, guerre, transport, … De nos jours, le tourisme vient s'ajouter à ces raisons ainsi que l'héliotropisme c'est-à-dire que les personnes vont préférentiellement venir s'installer dans les régions les plus ensoleillées, ce qui est le cas en France par exemple pour le littoral méditerranéen. Ces motivations font qu'aujourd'hui environ 3 milliards de personnes, soit près de la moitié de la population mondiale, vivent à moins de 200 km du littoral. L'ensemble des travaux scientifiques réalisés ces dernières années a démontré l'existence de perturbations environnementales plus ou moins conséquentes dans la bande côtière du littoral méditerranéen: dégradation des écosystèmes, eutrophisation, contamination chimique importante et en augmentation pour certains sites et certaines substances chimiques, effets écotoxicologiques des contaminants *(Durrieu de Madron et al., 2011 ; Maceda-Veiga et al., 2011 ; Tessier et al., 2011)*.

Les fleuves et rivières sont à l'interface entre le continent et l'océan et représentent une des principales sources d'apports naturels/anthropiques au milieu côtier ; localement peuvent s'ajouter des apports d'eaux usées traitées ou non et des apports industriels *(Bay et al., 2003 ; Bothner et al., 2002)*. Les stations d'épuration (STEP) ont été conçues pour réduire notablement les nutriments et les déchets des eaux usées, mais il est bien connu qu'une grande quantité d'éléments potentiellement toxiques comme les métaux persistent en sortie de station. La fréquence et l'intensité des apports de matières en suspension (MES) et d'espèces dissoutes dépendent du régime climatique ainsi que du type d'occupation des sols. Les milieux méditerranéens sont soumis à un climat particulier qui fait d'eux des zones fragiles et complexes. Le système côtier méditerranéen se comporte donc, du point de vue de l'environnement, comme un système impulsionnel directement lié aux épisodes météorologiques. En effet, la plupart des processus en jeu résultent directement de l'action du vent, souvent brutal, qui agit au niveau des courants superficiels, du mélange vertical de la masse d'eau, de la remontée des eaux profondes (upwellings), et de la remise en suspension des sédiments contaminés. Les pluies d'orage agissent au niveau des apports atmosphériques, des apports liés aux crues des grands et petits fleuves côtiers, et du lessivage des zones urbaines imperméabilisées *(Gonzalez et al., 1999 ; Nicolau et al., 2012 ; Ollivier et al., 2011 ; Radakovitch et al., 2008)*.

Parmi les nombreux composés déversés au milieu côtier, les éléments traces métalliques (ETM) constituent une des sources majeures de contamination du fait de leur accumulation potentielle sur le long terme dans les sols et sédiments. Les ETM sont des constituants naturels de l'écorce terrestre mais peuvent entrer dans les systèmes aquatiques par des sources ponctuelles (effluents industriels et urbains) et diffuses (eaux de ruissellement, dépôts atmosphériques secs et humides), sous formes particulaires, dissoutes et colloïdales *(Di Leonardo et al., 2009 ; Rocha et al., 2011 ; Weber et al., 2009)*. Certains ETM sont essentiels à la vie des organismes, mais tous sont potentiellement biologiquement toxiques si leurs concentrations dépassent certains niveaux. Le devenir des ETM déversés en zone côtière, issus d'eau douce (rivières, fleuves, émissaires, …), dépend de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques, et du temps de mélange dans le milieu récepteur. En effet, les différences de paramètres physico-chimiques entre les eaux de rivières et de mer induisent fréquemment une redistribution des ETM entre phases dissoutes et particulaires pouvant engendrer un impact majeur sur les écosystèmes présents à proximité des rejets, il est donc important de les caractériser et de les quantifier. De plus, l'évaluation des flux nets de contaminants de la côte vers le large nécessite une étude particulière du comportement et du devenir des particules urbaines en mer, aussi bien du point de vue physique que chimique.

C'est dans ce contexte que vont s'inscrire les travaux de cette thèse. La présente étude porte sur la caractérisation de l'impact des rejets de l'agglomération Marseillaise (1.7 M habitants) sur le milieu côtier. Ces rejets sont caractérisés par ceux de 2 petites rivières côtières, l'Huveaune et le Jarret, qui entrent en confluence au sein de la ville et qui se mélangent ensuite avec les eaux usées traitées de l'agglomération avant d'être rejetés en mer via 2 émissaires. Le besoin de connaissances et de résultats sur les apports de polluants chimiques persistants en Méditerranée et leur rôle dans l'écosystème s'inscrit dans le cadre des programmes de Plan d'Action pour la Méditerranée (PAM), de la stratégie de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et de la directive-cadre sur le milieu marin (DCSMM). C'est donc dans ce cadre que s'inscrivent les 2 programmes supports de cette thèse : le projet GIRAC-PACA et l'ANR CES-MARSECO. Les résultats de ce travail de recherche ont permis de comprendre le fonctionnement des petites rivières côtières et de mieux évaluer l'impact de rejets urbains sur le milieu côtier sous différentes conditions climatiques.

Ce manuscrit sera organisé de la façon suivante:

Le premier chapitre a pour objectif de définir les notions d'éléments traces métalliques et de spéciation, avant de discuter de la matière organique dissoute (MOD). Les sources et origines de ces ETM dans les rivières et en mer seront détaillées, ainsi que leur mécanisme de transferts dans un gradient de salinité. Enfin le comportement des ETM dans le compartiment sédimentaire sera étudié.

Le deuxième chapitre présentera les particularités du site d'étude et la stratégie d'échantillonnage mise en place face à ces spécificités, pour évaluer les processus régissant le comportement des ETM dans les différents tributaires, puis en zone côtière. Les protocoles de traitement/conditionnement des échantillons seront détaillés avant de présenter les outils analytiques employés pour la caractérisation de ces derniers.

Le troisième chapitre fera un état de la contamination apportée par les rivières et la station d'épuration (STEP) marseillaise par temps sec. Le fonctionnement du système hydrodynamique marseillais sera donc décrit et la dynamique des ETM sera étudiée dans les émissaires puis dans le gradient de salinité. Afin de mieux comprendre les processus mis en jeu, les résultats de terrain seront complétés par une expérience de remobilisation en laboratoire.

Le quatrième chapitre détaillera le protocole de l'expérience de vitesse de chute des particules développée au laboratoire, afin d'évaluer le devenir des particules et des polluants associés lorsqu'ils arrivent en mer. Différents échantillons, représentatifs des différentes conditions hydrodynamiques du système, seront ainsi caractérisés en termes de propriétés physiques (vitesses de chute) et chimiques (teneurs en éléments majeurs/mineurs/traces). Les caractéristiques obtenues seront ensuite intégrés au modèle hydro-sédimentaire développé par l'IFREMER, afin de mieux évaluer le devenir en mer des polluants particulaires et les résultats seront comparés au niveau de contamination des sédiments de surface de la zone d'étude.

Le cinquième chapitre complètera les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 en décrivant la dynamique des ETM par temps de pluie, dans les tributaires et dans le gradient de salinité. De même, une expérience de remobilisation en laboratoire viendra appuyer les résultats observés sur le terrain.

CHAPITRE I :

GENERALITES

Dans ce premier chapitre seront tout d'abord abordés les notions d'élément trace métallique (ETM) et de spéciation, avant de définir ce qu'est la matière organique dissoute. L'origine des ETM dans les systèmes aquatiques d'eau douce, que ce soient des sources naturelles (caractéristiques du bassin versant, géologie, …) ou anthropiques (industries, station d'épuration (STEP), …) seront étudiées par la suite. Le fonctionnement des rivières côtières méditerranéennes sera ensuite exposé en comparant leurs régimes de base et de crue. Enfin après avoir caractérisé les apports des rivières au milieu côtier, le devenir et la dynamique des ETM dans un gradient de salinité seront finalement détaillés, avant de parvenir au compartiment sédimentaire.

I-1. Notion d'Elément Trace Métallique (ETM)

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai. Il est qualifié de « lourd » si sa masse volumique est supérieure à 5 $g.cm^{-3}$ et s'il présente des risques de toxicité pour les organismes vivants. Les métaux sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles, ils sont alors qualifiés de « métaux traces ». Certains sont des oligo-éléments essentiels au développement des organismes (ex : Cu, Zn, Mn, …), mais qui à forte concentration peuvent induire des risques de toxicité. D'autres en revanche sont toxiques à très faible dose et n'ont aucune fonction biologique essentielle (ex : Cd, Hg, Pb). La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (ex : Zn). De plus, certains éléments inorganiques toxiques ne sont pas tous des métaux, comme l'arsenic qui est un métalloïde. Pour ces différentes raisons, la communauté scientifique préfère à l'appellation « métaux lourds », le terme « Eléments Traces Métalliques » (ETM) qui regroupe les métaux et métalloïdes dont la concentration est inférieure à 1 $g.kg^{-1}$ de matière sèche dans la croûte terrestre ou inférieure à 0.1 $g.kg^{-1}$ de matière sèche chez les organismes vivants. Les plus connus pour leur dangerosité sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se) et le zinc (Zn). Ces éléments peuvent avoir une origine naturelle, mais les activités anthropiques générant d'importantes contaminations peuvent augmenter leurs concentrations dans les écosystèmes aquatiques. La quantification et la spéciation de ces ETM

sont donc des données indispensables à l'estimation de leur impact dans un environnement donné.

I-2. Spéciation des ETM

L'étude de la toxicité des ETM dans les eaux naturelles passe par la connaissance de leur spéciation car leur degré de nuisance n'est pas le même selon la forme chimique sous laquelle ils sont présents *(Tessier et Turner, 1995)*. En effet, la concentration totale d'un ETM dans les systèmes aquatiques ne permet pas d'en déduire sa mobilité, ni ses risques potentiels de toxicité. Du point de vue toxicité, l'influence d'un ETM sur l'environnement n'est pas la même selon sa forme chimique. Par conséquent, l'analyse de la spéciation d'un ETM est la base de la compréhension de son devenir dans un milieu aquatique. La spéciation chimique d'un ETM correspond à l'ensemble de ses formes/espèces chimiques présentes dans un écosystème donné. Un certain nombre de ligands, inorganiques ou organiques, vont gouverner la spéciation de cet élément par la formation de complexes plus ou moins stables. La toxicité d'un ETM est dépendante de cette spéciation et il a été démontré que le métal sous sa forme ionique (Cu^{2+}, Zn^{2+}, …) est l'une des formes les plus réactives (avec les espèces neutres), puisque plus facilement assimilables par les organismes vivants *(Vasconcelos et Leal, 2001)*. Les formes chimiques d'un ETM dissous peuvent être séparées en quatre catégories suivant la nature de l'agent complexant. Ainsi les ETM peuvent être présents sous forme (1) d'ions libres hydratés, (2) de complexes dissous labiles organiques ou inorganiques, (3) de complexes dissous non labiles (ou "inertes") organiques ou inorganiques, (4) d'organométalliques *(Tessier et Turner, 1995)*.

De plus, une grande partie des ETM initialement dissous peut se fixer sur une phase solide (sédiments, colloïdes) selon quatre mécanismes principaux: l'adsorption et l'échange d'ions, la précipitation ou la co-précipitation à la surface du solide et l'absorption *(Flores-Rodriguez, 1992)*. Cependant, lors de modification des conditions physico-chimiques du milieu, les ETM ainsi fixés peuvent être mobilisés. La spéciation des ETM dissous est donc influencée par un grand nombre de facteurs physico-chimiques (pH, salinité, force ionique, …) qui peuvent être soumis à des variations importantes, notamment dans des zones de mélange tels que les estuaires. Les molécules organiques présentes dans les systèmes aquatiques ont donc une

importance primordiale de par leurs fortes affinités vis-à-vis des ETM *(Bruland et Lohan, 2003)*.

I-3. La matière organique dissoute (MOD)

L'expression « Matière Organique » (MO) est utilisée pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème. La MO Dissoute (MOD) est communément distinguée de la MO Particulaire (MOP) par une filtration à 0.45 µm même si dans la pratique, une filtration à 0.7 µm est employée. Dans les systèmes aquatiques naturels, la MOD peut avoir plusieurs origines : autochtone ou allochtone.

La MOD naturelle allochtone est généralement pédogénique, issue d'un apport terrestre d'eaux de pluies transportées jusqu'à la masse d'eau par ruissellement ou circulation sub-superficielle et chargées en MOD lors de leur passage sur et dans les sols. Elle a pour principales origines les plantes supérieures et les microorganismes contribuant à leur dégradation *(Labanowski, 2004)*. La MOD naturelle autochtone est aquagénique, produite directement dans la masse d'eau grâce principalement à la dégradation et aux excrétions microbiennes et phyto-planctoniques, la proportion apportée par les plantes aquatiques supérieures et les animaux aquatiques étant faible *(Labanowski, 2004)*. Cependant, la MOD peut aussi provenir des activités humaines, elle est transportée jusqu'au cours d'eau par les eaux de ruissellement (ruissellement de chaussée, lixiviats de décharges, …), par les rejets urbains (domestiques, industriels ou agricoles) traités ou non, par lixiviation diffuse et/ou par apports atmosphériques *(Hudson et al., 2007 ; Labanowski, 2004)*. La proportion des différentes fractions va être variable suivant le milieu et va être influencée par les propriétés du cours d'eau (débit, hydrométrie), les processus de floculation et/ou sédimentation, etc. Les propriétés physico-chimiques d'une matière organique sont liées aux processus et au lieu de formation de celle-ci. Ainsi, une MOD d'origine anthropique présentera des propriétés relativement différentes de celles d'une MOD d'origine naturelle. De même, une MOD naturelle d'origine terrestre sera différente d'une MOD naturelle d'origine aquatique *(Mounier, 1997)*. Les origines de la MOD sont donc très variables d'un système aquatique à l'autre. Elles sont, par exemple, essentiellement d'origine pédogénique dans l'estuaire Winyah Bay aux USA *(Goni et al.,*

2003), alors qu'une forte contribution de MOD aquagénique a été observée dans les océans Atlantique et Pacifique Nord *(Kaiser et Benner, 2009)*. Il a aussi été montré que les activités anthropiques (rejets urbains de STEP) pouvaient fortement participer à l'apport de MOD *(Pernet-coudrier et al., 2008)*. Il est donc nécessaire de prendre en compte le rôle et l'origine de la MOD dans le comportement et le devenir d'un polluant, tel qu'un ETM, dans un milieu donné. En effet, la MOD possède des sites qui ont des propriétés de complexation vis-à-vis des ETM, favorisant ainsi l'affinité pour un ETM plutôt qu'un autre *(Louis et al., 2009a ; Louis et al., 2009b)*. Néanmoins les associations ETM-MOD sont complexes et dépendent de l'ETM étudié, de la MOD et des conditions physico-chimiques du milieu aquatique (force ionique, pH, compétition avec d'autres cations). Cette affinité de la MOD pour un ETM va donc contrôler sa toxicité et sa biodisponibilité *(Lu et Allen, 2002 ; McKnight et al., 1983)*.

La quantification de la MOD dans un milieu aquatique est généralement estimée par la mesure de la concentration en carbone organique dissous (COD). Le COD représente un élément dynamique dans les interactions entre géosphère, biosphère et hydrosphère. Il est défini comme étant la fraction de la matière organique qui passe à travers les pores d'un filtre à 0.45µm *(McDonald et al., 2004)*. Du point de vue de sa composition, le COD peut être considéré comme ayant deux fractions. La première correspond à une fraction non humique, qui regroupe les lipides, les glucides, les polysaccharides, les acides aminés, les protéines, les cires et les résines. L'autre partie est une fraction humique, qui peut être définie comme regroupant les substances organiques d'origines naturelle et biogène, qui peuvent généralement être caractérisées comme étant de couleur jaune ou noire, ayant un poids moléculaire élevé et étant plus réfractaires *(McDonald et al., 2004)*. Les origines de la MOD dans les cours d'eau étant multiples, les concentrations en COD sont aussi variables d'un système aquatique à l'autre. Dans les rivières, les concentrations en COD sont généralement comprises entre 1 et 10 $mgC.L^{-1}$ *(Dai et al., 1995 ; Shafer et al., 1997 ; Nicolau et al., 2012)* alors qu'elles peuvent excéder plusieurs dizaines de $mgC.L^{-1}$ dans les effluents traités de STEP *(Drewes et Jekel, 1998 ; Pernet-coudrier et al., 2008)*.

I-4. Origine des ETM dans les rivières

Dans les écosystèmes aquatiques les ETM ont diverses origines, qui peuvent être regroupées en deux catégories : naturelle et anthropique (figure I.1).

Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler que les sols se sont formés aux dépens de roches ignées (ex: basaltes, granites), métamorphiques ou sédimentaires (ex: calcaires, alluvions, moraines). Un sol hérite donc de son matériau parental un certain nombre de propriétés majeures, notamment une signature géochimique. Les teneurs en ETM mesurées aujourd'hui dans les sols résultent de processus de lixiviation ou d'accumulation relative ou absolue liés aux processus pédogénétiques naturels. Chaque sol de chaque région du monde possède donc une concentration en ETM qui lui est propre, correspondant au « fond géochimique » ou « background ». Quand celui-ci est mesurable, il convient d'établir un background local à la zone d'étude, ou dans le cas contraire, de se référer à une valeur moyenne comme celle de la croute continentale mondiale (UCC pour Upper Crust Continent, *Wedepohl, 1995*). Dans le second cas, il faut tout de même faire attention car dans certaines régions les fonds géochimiques peuvent fortement varier de ceux de l'UCC. En effet, d'une région à l'autre, le background peut varier fortement, en fonction de la nature du matériau parental, de l'histoire géologique locale, ou du type et de la durée de la pédogenèse. Ces ETM liés à des phases porteuses (constituants des sols comme la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxy-hydroxydes de Fe, …), peuvent ensuite se retrouver au fil du temps dans les cours d'eau par translocation physique de particules (érosion mécanique) ou par transfert sous forme dissoute (érosion chimique). Enfin, les retombées atmosphériques naturelles par l'intermédiaire des aérosols (poussières volcaniques ou éoliennes) peuvent aussi apporter des ETM au milieu aquatique *(Di Leonardo et al., 2009 ; Gaillardet et al., 2003 ; Rocha et al., 2011 ; Weber et al., 2009)*.

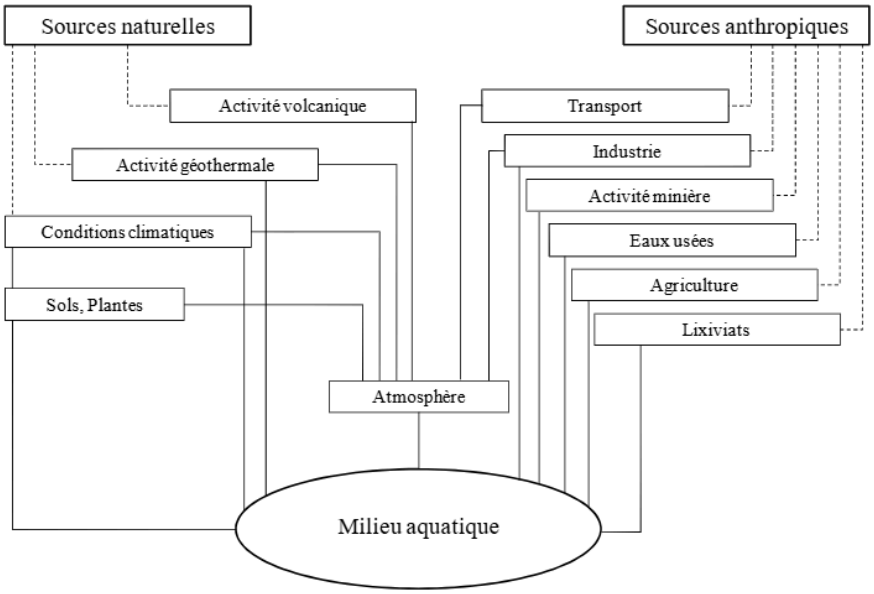


Figure I.1: Schéma synthétisant les sources d'ETM dans le compartiment aquatique (adapté de *Gaillardet et al., 2003*).

Dans les sols, les ETM peuvent excéder leur « background » et donc indiquer une contamination plus ou moins grande suite à des activités humaines. Pour pouvoir distinguer les pollutions anthropiques des teneurs naturelles en ETM, des facteurs d'enrichissement (EF) en ETM peuvent être calculés *(Hilton et al., 1985 ; Luoma et Rainbow, 2008 ; Ollivier et al., 2011 ; Radakovitch et al., 2008).* Le principe consiste à comparer la concentration de l'élément dans le sol ou le sédiment par rapport à sa teneur naturelle dans le fond géochimique de la zone étudiée (background local ou UCC). Pour ne pas surestimer ou sous-estimer ce facteur d'enrichissement, la normalisation des teneurs en ETM par la concentration d'un élément conservatif et représentatif des phases porteuses principales est communément employée. Le but de la normalisation est de corriger les changements dans la nature du sédiment qui pourraient influencer la distribution du contaminant (diminution ou augmentation des phases porteuses). Plusieurs éléments conservatifs peuvent être utilisés : Al, Fe, Th, Ti, … *(Larrose et al., 2010 ; Reimann et De Caritat, 2005 ; Vystavna et al., 2012).* Par exemple, Al est un élément constitutif des argiles (Luoma et Raimbow, 2008), en milieu oxique Fe et Mn sont sous formes d'oxy-hydroxydes *(Fütterer, 2006),…* .

Les sources d'ETM anthropiques peuvent être multiples. Elles peuvent être liées à des déversements industriels continu/diffus ou accidentels. Elles peuvent aussi être issues des activités agricoles (pesticides, engrais) et d'exploitation de minerais. Les retombées atmosphériques anthropiques sont aussi importantes par l'intermédiaire des combustions

d'hydrocarbures, des usines d'incinération de déchets ménagers, du chauffage urbain, … Au final l'apport d'ETM par ces activités vient enrichir les cours d'eau par l'intermédiaire du ruissellement, des exutoires urbains et industriels, des rejets de STEP, … *(Bay et al., 2003 ; Bothner et al., 2002 ; Gonzalez et al., 1999 ; Matthai et al., 2002 ; Nicolau et al., 2012)*. Les STEP sont des centres de traitement des eaux qui ont pour but d'éliminer le maximum de nutriments et de matières organiques des eaux usées, mais une quantité importante d'ETM persiste dans les eaux usées après traitement *(Busetti et al., 2005)*. De plus, les processus utilisés par les STEP peuvent avoir des influences sur le transfert des ETM. Bien que toutes les étapes du traitement diminuent les concentrations en ETM particulaires (floculation ou sédimentation) dans les eaux usées, la plupart des concentrations en ETM dissous est affectée. En effet, l'ajout de $FeCl_3$ lors du processus de traitement induit un enrichissement des concentrations en Ni, Co et Fe dissous dans les effluents et une modification dans la spéciation du Cu dissous *(Buzier et al., 2006)*. Enfin, il a aussi été montré que les effluents de Montréal, rejetés dans le St Laurent, apportaient une forte contamination en Ag *(Gobeil et al., 2005)*, cette dernière pourrait être due à l'activité photographique ainsi qu'à des sources plus modernes *(Lanceleur, 2011 ; Purcell et Peters, 1998)*. Pour autant, jusqu'à nos jours, les ETM n'étaient pas quantifiés en routine dans les effluents du fait du coût important des analyses *(Busetti et al., 2005)*.

I-5. Distribution des ETM dans les rivières

Les milieux aquatiques côtiers étant à l'interface entre les océans et les continents, ils constituent l'une des voies principales d'entrée de la pollution par les ETM dans le milieu marin. Les ETM peuvent être apportés au compartiment aquatique sous différentes formes (particulaire, dissoute ou colloïdale) et peuvent une fois leur arrivée, subir diverses réactions physico-chimiques et biologiques qui vont influencer leur spéciation.

Dans le milieu aquatique, les ETM peuvent avoir des effets sur les organismes aquatiques aussi bien néfastes que bénéfiques, tout dépend de la dose. Dans sa formulation, le modèle de l'ion libre (FIAM pour « Free Ion Activity Model ») suppose l'existence, à la surface de l'organisme aquatique, de sites spécifiques de fixation des ETM au travers desquels l'effet biologique s'exprime. Une des hypothèses majeures est que l'effet biologique est proportionnel au nombre de sites membranaires occupés par l'ETM, qui est en équilibre avec ces sites comme

avec les autres ligands de la solution. Le modèle de l'ion libre décrit les interactions existant entre l'ETM et l'organisme selon trois étapes successives : (1) la diffusion de l'ETM de la solution vers la surface de l'organisme, (2) sa complexation (fixation) sur les sites spécifiques et (3) son transport (internalisation) éventuel à travers la membrane *(Campbell, 1995 ; Ferreira, 2009)*. Le modèle du ligand biologique (BLM pour « Biotic Ligand Model »), repose sur les mêmes fondements conceptuels que le FIAM, mais considère en plus les sites de fixation du métal sur la membrane biologique comme des ligands parmi d'autres en solution, susceptibles de liaison avec l'ensemble des espèces cationiques du milieu *(Ferreira, 2009)*.

Dans la colonne d'eau les ETM se répartissent entre les phases dissoute et particulaire. Au regard des coefficients de partage (Kd), les teneurs apparaissent supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux concentrations rencontrées dans la phase dissoute. Il a d'ailleurs été montré que les concentrations en ETM dans les rivières couvrent plus de 10 ordres de grandeur, similaires à la gamme d'abondance des ETM dans la croûte terrestre *(Gaillardet et al., 2003)*. Dans les eaux de rivières les niveaux de concentrations des ETM dépendent non seulement de leurs abondances continentales, de leur mobilité lors d'intempéries (remise en suspension, activité biologique, …), des processus de transport, mais aussi des conditions physico-chimiques de la rivière elle-même *(Gaillardet et al., 2003)*. La mobilité des ETM dans les eaux des rivières est donc le résultat d'une combinaison complexe de plusieurs facteurs: leur solubilité dans l'eau, l'entrée dans le système de sources extérieures telles que l'air et/ou les sources anthropiques, la capacité des éléments à être complexés par les colloïdes fins (< 0,2 µm) et de l'affinité des ETM pour les particules (adsorption, co-précipitation, équilibre de solubilité) *(Gaillardet et al., 2003)*.

Lors de l'apport d'ETM aux rivières, 2 mécanismes compétitifs vont participer à leur spéciation. Le premier est la présence dans les rivières d'une phase colloïdale à matière organique et inorganique associées, qui peut passer à travers les pores des membranes de filtration et qui tend à enrichir la phase dissoute *(Gaillardet et al., 2003)*. Le second tend à abaisser les niveaux d'éléments dissous et correspond à l'affinité des éléments pour les particules supérieures à 0,2 µm, ce qui enrichit la phase particulaire *(Gaillardet et al., 2003)*. C'est pour toutes ces raisons que les niveaux de concentrations en ETM dans les rivières sont différents d'une rivière à l'autre (tableau I.1) et qu'il est difficile de généraliser le comportement d'un ETM observé dans une rivière à une autre.

		Cu (nM)		Pb (nM)		Cd (nM)		Zn (nM)		Co (nM)		Ni (nM)	
Système	*Conditions*	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P
Rhône (1)	sec	37	20	0.32	4.6		0.13	55	67		4.9	13	17
	pluie	31	260	0.34	98		2.0	36	970		87	18	310
Eygoutier (2)	sec	55	60	2.9	10	0.36	1.4	2.8	350				
	pluie	52	720	5.6	230	0.051	14	20	3300				120
World average river (3)	sec	23		0.38		0.71		9.2		2.5		14	

Tableau I.1: Concentrations moyennes en ETM (dissous et particulaires) dans le Rhône *(Ollivier et al., 2011)*, l'Eygoutier *(Nicolau et al., 2012)* et la moyenne observée dans les rivières mondiales *(Gaillardet et al., 2003)* par temps sec *vs.* temps de pluie.

Une fois dans le milieu côtier, la spéciation des ETM (dissous et particulaires) va se trouver fortement influencée par les nouvelles conditions physico-chimiques du milieu telles que le pH, la salinité, force ionique, … .

I-6. Origine des ETM en mer méditerranéenne

Du fait de ses dimensions réduites, les cycles biogéochimiques des ETM entrant en méditerranée sont en grande partie régit par les apports atmosphériques et les échanges à travers les détroits *(Migon et al., 2002)*, eux-mêmes régit essentiellement par des apports européens naturels et anthropiques sur lesquels les poussières sahariennes sont superposées *(Guerzoni et al., 1999)*. Le climat méditerranéen et sa météorologie déterminent fortement la partition (dissoute ou particulaire) dans laquelle ces ETM atmosphériques pénètrent à la surface de la mer *(Migon et al., 1997)* et donc leur implication dans les cycles biogéochimiques marins. Les ETM d'origine terrestre sont principalement déposés sous forme particulaire (ex: plus de 90% du dépôt total de Al et Fe *(Guerzoni et al, 1999)*), tandis que ceux d'origine anthropique sont beaucoup plus solubles. Cependant, même pour les ETM dont le cycle est essentiellement contrôlé par les précipitations (ex : Cd ou Zn), le dépôt de temps sec prévaut en raison de la prédominance de ce mode de dépôt, en particulier pendant la longue saison sèche en méditerranée (3 mois en hiver et en été, *(Migon et al., 1997)*).

Néanmoins, il faut tout de même noter que l'influence des cours d'eau est très importante dans les zones côtières et peut constituer la principale source d'ETM particulaires dans certaines régions *(Ludwig et al., 2009)*. Les apports continentaux, dont les rivières et fleuves, injectent environ 300 $km^3.an^{-1}$ d'eau dans la méditerranée, dont la moitié est introduite par les 10 plus grands fleuves. Il s'agit d'une source importante de nutriments, produits chimiques et d'ETM *(Ludwig et al., 2009)*. 80 à 90% du flux annuel moyen de certains ETM peuvent être apportés

lors des évènements de forte intensité pluvieuse caractéristiques du climat méditerranéen *(Radakovitch et al., 2008)*. Des variations importantes de débits sont en effet une des caractéristiques majeures des rivières méditerranéennes *(Elbaz-Poulichet, 2005)* dont l'exemple le plus flagrant est situé sur la rive sud de la méditerranée avec les « oueds » qui sont définis comme étant des rivières non permanentes avec des crues subites extrêmes qui se produisent après la pluie *(Durrieu de Madron et al., 2011)*. Les rivières transportent et déversent aussi des petits fragments rocheux et minéraux, notamment des argiles, qui sont produites par l'altération et la pédogenèse. Ces particules présentent de nombreux éléments majeurs tels que Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P et Si. Les apports anthropiques des cours d'eau sont généralement variés et comprennent aussi des déchets industriels, les effluents (traités ou non) de STEP et les eaux de ruissellement provenant des régions agricoles. Par exemple, l'apport de carbone organique total (COT) en Méditerranée par les rivières et fleuves correspond à 0,08 à 0,3% du stock permanent de COT dans tout le bassin méditerranéen, ce qui met en évidence le rôle principal joué par les rivières dans le cycle du carbone en Méditerranée *(Sempéré et al., 2000)*.

En revanche, il faut noter la faible connaissance des apports d'ETM par les volcans sous-marins, par les entrées d'eau douce sous-marines et par le trafic maritime. Les études sur ce dernier type d'apport sont limitées à l'étude des peintures antifouling, qui étaient un réel problème de contamination par les organo-stanniques, même en pleine mer *(Michel et al., 2001)*. Cependant, l'application de peintures composées d'organo-stanniques est interdite depuis 2003 sur les bateaux < 25m, et depuis 2008 pour ceux > 30m *(Cassi et al., 2008)*, ce biocide ayant été remplacé par d'autres composés ou éléments comme par exemple Cu.

Malgré toutes ces sources de contaminants, les teneurs en ETM dissous restent assez homogènes sur l'ensemble de la Méditerranée (tableau I.2).

Localisation	Cu	Pb	Cd	Zn	Co	Ni
Ouest mer méditerranée (1)	1.5	0.085	0.046		0.078	2.3
Est mer méditerranée (2)	2.0		0.018-0.28	4.0-5.0		2.2-19
Grande rade de Toulon (3)	2.2	0.19		9.0		
Mer adriatique (4)	1.7-3.9	0.082-0.19	0.07	2.0		5.3-9.06

Tableau I.2: Variations des concentrations moyennes en métaux dissous (nM) observées en mer méditerranée (1: *Morley et al., 1997 ; Riso et al., 2004* ; 2: *Zei and Voutsinou-Taliadouri*, 2003 ; 3: *Jean et al., 2012* et 4: *Cuculić et al., 2011 ; Tankere et Statham, 1996*).

Par exemple, Cu dissous a été mesuré de l'ordre de 1.5 nM dans l'ouest de la méditerranée *(Morley et al., 1997)*, 2.0 nM dans l'est *(Zeri et Voutsinou-Taliadouri, 2003)*, 2.2 nM dans la grande rade ouverte sur la Méditerranée à Toulon *(Jean et al., 2012)* et de 1.7 à 3.9 nM dans l'Adriatique *(Cuculic et al., 2011 ; Tankere et Statham, 1996)*. Pb dissous a été mesuré en moyenne à 0.085 nM dans les eaux de surface dans l'ouest de la méditerranée *(Morley et al., 1997)*, entre 0.082 et 0.19 nM en Adriatique *(Cuculic et al., 2011)* et de l'ordre de 0.19 nM dans la grande rade de Toulon *(Jean et al., 2012)*. Cd dissous a un domaine de variation plus important, il a été mesuré aux alentours de 0.046 nM *(Riso et al., 2004)* et 0.07 nM *(Cuculic et al., 2011 ; Tankere et Statham, 1996)* dans l'ouest de la Méditerranée et de l'Adriatique, respectivement, et il varie de 0.018 à 0.278 nM dans l'est de la Méditerranée *(Zeri et Voutsinou-Taliadouri, 2003)*. Zn dissous est de l'ordre de 4-5 nM dans l'est de la Méditerranée, proche de 9 nM dans la grande rade de Toulon *(Jean et al., 2012)* et proche de 2 nM dans le sud de l'Adriatique *(Tankere et Statham, 1996)*. Co dissous a été mesuré en moyenne de l'ordre de 0.078 nM dans l'ouest de la Méditerranée *(Morley et al., 1997)*. Enfin Ni dissous a été relevé à 2.3 nM dans les eaux de surface de l'ouest méditerranéen *(Morley, et al., 1997)*, il varie de 2.2 à 18.5 nM dans l'est de la Méditerranée *(Zeri et Voutsinou-Taliadouri, 2003)* et de 5.27 à 9.06 nM en Adriatique *(Tankere et Statham, 1996)*.

I-7. Principaux mécanismes de transfert opérant en zone estuarienne

Les ETM transportés par les rivières se retrouvent finalement dans les mers et océans. Pour les grands fleuves, des zones intermédiaires que constituent les estuaires/deltas permettent le mélange progressif des eaux douces et marines, où les mécanismes d'interactions entre l'eau et les particules sont plus ou moins bien documentés. Pour les petites rivières côtières, les estuaires sont peu marqués voire inexistants, les eaux douces se retrouvant directement rejetées en mer, formant un panache. Ces zones de mélange sont chimiquement et physiquement dynamiques et agissent comme des tampons entre la terre et l'océan. Un gradient de salinité est observé de l'embouchure au large correspondant à la dilution de la rivière en mer, affectant le comportement des différentes espèces chimiques dissoutes et particulaires. Par exemple, l'évolution des métaux dissous dans ces systèmes est essentiellement contrôlée par des interactions entre l'eau et les particules déterminant la floculation, l'adsorption et le relargage *(Wang et Liu, 2003).* Les panaches peuvent donc fonctionner comme des réacteurs efficaces où

se produisent des transformations physiques (adsorption/désorption), chimiques (oxydation/réduction, complexation, …) et biologiques (production, respiration, …) *(Alvarez-Salgado et Miller, 1998)*.

La floculation correspond à l'agglomération de substances colloïdales en particules qui ne restent plus en suspension, mais dont l'état est réversible. L'adsorption correspond à la fixation physique et/ou chimique d'un atome ou d'une molécule à la surface d'un solide (adsorbant). Le terme de sorption englobe tous les types de processus pouvant conduire à la fixation d'un élément par la phase particulaire *(Boutier et al., 2000)*. La désorption correspond au cas inverse, lorsque des éléments fixés sont libérés en solution. De plus, dans les systèmes où la turbidité des eaux est très importante, la réactivité de l'estuaire est affectée. La turbidité affecte la production primaire à cause de la diminution de l'intensité lumineuse dans les eaux, elle va favoriser l'oxydation de la matière organique par les bactéries liées aux particules et influencer les processus d'adsorption et de désorption *(Alvarez-Salgado et Miller, 1998)*.

La conservativité est un phénomène qui correspond au comportement d'un composant chimique qui, dans un estuaire ou un panache, ne sera pas impliqué dans un processus de transformation, sa concentration varie donc linéairement avec la salinité correspondant à une simple dilution de l'eau douce dans l'eau de mer (la droite de conservativité reliant les concentrations de l'élément dans chaque "end-member"). A contrario, un processus qui va altérer la concentration d'un contaminant au cours du transit estuarien comme la sédimentation, précipitation, relargage, … va générer une évolution non conservative de l'élément. Dans un estuaire, la fraction échangeable du métal particulaire entre en jeu, ce qui dépend donc de la nature des particules, de l'origine des contaminations et des variations physico-chimiques le long du gradient de salinité. Cependant, ces mécanismes peuvent varier pour chaque ETM. Cela est dû au fait que la spéciation de chacun des ETM est différente *(Sañudo-Wilhelmy et al., 1996)*.

I-8. Comportement des ETM

I-8.1. Le Cadmium (Cd)

Le cadmium est un élément naturellement présent dans l'environnement du fait des activités volcaniques et de l'érosion des sols, mais les émissions majeures sont d'origine

anthropique (production et utilisation dans les batteries, pigments, traitements de surface, stabilisants et engrais). Il fait partie des contaminants métalliques les plus toxiques et son cycle naturel est l'un des plus perturbé par l'activité humaine. À l'échelle globale, la croûte continentale est le réservoir qui contient le plus de cadmium *(Gonzalez et al., 1999)*.

Dans les eaux douces et pour des pH inférieurs à 8, Cd^{2+} est la forme dominante et est complexée à la matière organique dissoute, majoritairement aux acides humiques et fulviques. Pour des pH supérieurs à 8 et à forte concentration, le cadmium précipite avec les carbonates qui peuvent ensuite se solubiliser. La majorité du cadmium fluvial (90%) se trouve à l'état particulaire, associée au matériel en suspension *(Dange, 2002)*.

En zone côtière, lors du mélange des eaux douces avec l'eau de mer, le cadmium forme des complexes très stables avec les chlorures, conduisant à une évolution non conservative en estuaires *(Dai et Martin, 1995 ; Elbaz-Poulichet et al., 1987 ; Gonzalez et al., 1999 ; Waeles et al., 2005 ; Waeles et al., 2008a)*. Pour des salinités faibles, c'est l'espèce $CdCl^+$ qui domine alors que, en milieu marin, c'est $CdCl_2$ qui est majoritaire *(Long et Angino, 1977)*. Diverses études menées aussi bien en laboratoire *(L'Her Roux et al., 1998)* qu'à l'occasion de campagnes de terrain *(Elbaz-Poulichet et al., 1987 ; Kraepiel et al., 1997 ; Waeles et al., 2005)* mettent en avant le rôle prépondérant joué par les chlorocomplexes sur les échanges dissous/particulaire de Cd en estuaire. En revanche, *Zwolsman et al.(1997)* ont démontré que la non conservativité de Cd dans l'estuaire du Scheldt serait liée à des réactions de précipitation/dissolution des sulfures métalliques, survenant au gré des variations des conditions redox le long du gradient et non à des processus d'adsorption/désorption impliquant les ligands inorganiques et/ou les cations majeurs.

Dans les zones anoxiques (colonne sédimentaire, bouchon vaseux des estuaires), le cadmium est précipité sous forme de sulfures particulaires, mais la présence de ligands dissous ayant de fortes capacités complexantes pourrait favoriser une solubilisation non négligeable dans ces milieux appauvris en oxygène *(Gonzalez et al., 1999)*.

I-8.2. Le Cuivre (Cu)

Le cuivre existe à l'état natif dans l'écorce terrestre, mais se rencontre surtout sous forme de sulfures CuS et Cu_2S. Les émissions dans l'environnement peuvent avoir une origine naturelle (érosion, volcanisme, végétation), mais les principaux apports sont anthropiques

(industries de la métallurgie et du bois, produits phytosanitaires, en particulier bouillie bordelaise, incinération des ordures ménagères, combustion de charbon, fabrication de fertilisants, rejets de STEP, peintures anti-fouling, …) *(Chiffoleau et al., 2001)*.

En rivières la proportion de Cu particulaire est majoritaire devant le Cu dissous *(Zwolsman et al., 1997 ; Takata et al., 2012)*, alors qu'en estuaire le Cu peut montrer différents comportements. Ainsi, s'il a montré une évolution conservative dans le gradient de salinité du Rhône *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)* ou du Danube (Guieu et al., 1998), Cu présentait un comportement non conservatif dans l'estuaire de la Loire *(Waeles et al., 2004)*. Cette non conservativité peut être due à un phénomène de désorption du Cu des particules en suspension ou du sédiment dans la zone de mélange en faveur de la phase dissoute *(Windom et al., 1983)*. Une expérience de laboratoire a aussi démontré une évolution conservative du Cu dissous avec la salinité *(L'Her Roux et al., 1998)*. Dans cette étude, une hypothèse est formulée et propose que pour que le cuivre particulaire soit remobilisé lors de processus estuariens, il faut une quantité élevée de MES (comprise entre 200 et 400 $mg.L^{-1}$), ce qui est le cas lors des crues. De plus, il a été démontré que pour les zones estuariennes à forte turbidité, un apport de Cu pouvait être observé en réponse à la minéralisation de la matière organique particulaire *(Audry et al., 2007 ; Masson et al., 2011)*. Enfin, dans les estuaires présentant une concentration élevée en MOD, Cu a tendance à rester en phase dissoute de par sa forte affinité pour les ligands organiques *(Takata et al., 2012)*.

I-8.3. Le Plomb (Pb)

Le plomb est naturellement présent dans l'environnement du fait des activités volcaniques et de l'érosion des sols, mais les principales sources sont d'origine anthropique (production et utilisation dans les batteries, alliages, pigments, …). Avec l'arrêt de son utilisation dans l'essence en France depuis 2000, une source importante de plomb a disparu *(Chiffoleau et al., 2001)*. Le plomb provenant des essences et stocké dans les horizons supérieurs des sols est cependant susceptible d'être toujours mobilisé par le transfert de particules en suspension dû à l'érosion mécanique.

Le plomb existe sous plusieurs états d'oxydation, mais est principalement retrouvé dans les roches sous l'état +II, généralement sous forme de PbS. La plupart des composés

inorganiques du plomb étant peu solubles dans l'eau, les concentrations en phase dissoute sont donc en général faibles comparées au plomb particulaire *(Brügmann et al., 1985 ; Balls,1989)*.

Dans le milieu aquatique, le plomb dissous forme des complexes avec HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^- en eau douce, et avec les chlorures (Cl^-) en eau de mer. En estuaire, Pb peut avoir une évolution conservative le long du gradient de salinité comme pour l'estuaire du Rhône *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)* ou de la Gironde *(Kraepiel et al., 1997)*. Un comportement non conservatif du plomb peut aussi être observé, comme pour l'estuaire de Mersey *(Martino et al., 2002)*. Il a été observé que suivant les saisons, le comportement de Pb en estuaire peut être affecté, c'est le cas pour l'estuaire de la Loire qui montre une évolution conservative en hiver et une non conservativité en été *(Waeles et al.,2008b)*. Cet enlèvement de Pb a été observé dans plusieurs estuaires et peut être attribué soit à une adsorption de Pb sur les particules, soit à une co-précipitation de Pb avec les oxydes de Fe et Mn *(Elbaz-Poulichet et al., 1984)*. De plus, l'adsorption de Pb est un processus influencé par la concentration, la surface spécifique et la nature des particules *(Danielsson et al., 1983 ; Elbaz-Poulichet et al., 1984 ; Windom et al., 1985)*. Bien que Pb soit très complexé aux carbonates dans la zone de mélange eau douce - eau de mer, sa sorption sur les MES est le principal mécanisme contrôlant sa distribution *(Dai et Martin, 1995 ; Wang et Liu, 2003)*.

I-8.4. Le Zinc (Zn)

Le zinc est un élément naturellement présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme de sulfure, dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes. Les émissions dans l'environnement peuvent avoir une origine naturelle (érosion, volcanisme, feux de forêts), mais les principaux apports sont anthropiques (sources minières et industrielles, épandages agricoles, sources urbaines, peintures anti-fouling, …). Dans les zones portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion *(Chiffoleau et al., 2001),* mais également par les peintures anti-fouling, ce composé ne faisant pas l'objet d'une réglementation au contraire d'autres biocides tels que Cu.

En rivières, le zinc est un élément présent sous différentes formes (ion hydraté, zinc complexé par les ligands organiques, zinc adsorbé sur la matière solide, oxydes de zinc), mais se trouve principalement sous forme particulaire *(Zwolsman et al., 1997)*. En estuaire, le zinc

peut avoir un comportement conservatif le long du gradient de salinité comme c'est le cas dans l'estuaire du Danube *(Guieu et al., 1998)* ou de la Gironde *(Kraepiel et al., 1997)*. Cependant, il peut avoir une évolution non conservation comme pour l'estuaire de la Scheldt *(Zwolsman et al., 1997)* et dans le gradient de salinité de la Babolrud River et de la Shirud River où Zn flocule *(Karbassi et Nadjafpour, 1996 ; Karbassi et al., 2008)*.

I-9. Comportement du carbone organique

En rivières les sources de carbone sont multiples (ruissellement, débris végétaux, …), alors qu'en estuaire le gradient de COD est principalement lié à la dynamique du mélange eau douce - eau de mer. Les concentrations en COD des rivières sont généralement plus élevées que celle de l'eau de mer, cependant il existe quelques exceptions comme pour la Krka (Croatie) où le COD de l'eau de mer est plus élevé que celui de la rivière *(Cauwet, 1991 ; Louis et al., 2009a)*. Un comportement conservatif peut être observé pour le COD dans le gradient de salinité, comme pour l'estuaire du Rhône *(Dai et al., 1995)*, du Mississippi *(Guo et al., 2009)* et de la Baie de St Louis *(Cai et al., 2012)*. Le COD peut aussi avoir une évolution non conservative en estuaire à cause (1) de la lise des cellules de phytoplancton issues des rivières *(Morris et al., 1978)*, (2) de la défloculation des colloïdes fixés sur les MES qui affectent seulement la fraction < 3nm du COD *(Dai et al., 1995)* (3) de la dégradation par les bactéries de la matière organique particulaire dans les zones de forte turbidité *(Alvarez-Salgado et Miller, 1998)* et (4) de la production biologique, par exemple l'activité planctonique qui peut augmenter fortement les concentrations en COD si les conditions sont favorables *(Louis et al., 2009a)*.

I-10. Compartiment sédimentaire marin

Le sédiment marin recouvrant les fonds des océans est un matériel solide, dont la teneur en eau est variable suivant la nature du sédiment ou sa profondeur. Il contient à la fois des particules solides regroupées dans la fraction solide et de l'eau interstitielle correspondant à la fraction aqueuse. Il est alimenté continuellement par les particules de la colonne d'eau qui sédimentent. De ce fait des particules potentiellement contaminées issus d'apports continentaux peuvent, en fonction du seuil de contamination, polluer plus ou moins le sédiment environnant.

S'ajoutent à ces apports terrestres, des apports purement marins (débris d'organismes marins, algues, ...), des apports atmosphériques, nautique (trafic maritime), … . Le sédiment peut donc être qualifié de réservoir puisqu'il a la capacité de stocker à plus ou moins long terme les particules et leurs contaminants. C'est pour cela que la datation d'un sédiment renseigne sur son histoire, puisqu'il accumule au fil du temps les particules *(Bay et al., 2003 ; Roussiez et al., 2011)*. Des techniques de datation, comme la normalisation au ^{133}Cs ou ^{210}Pb, permettent d'évaluer l'âge d'un sédiment ; d'autres renseignent sur les sources de contaminations, comme les isotopes de Pb (206, 207 ou 208) et offrent ainsi la possibilité de trouver l'origine des particules constitutives de celui-ci *(Roussiez et al., 2005)*.

Par ailleurs, il existe des échanges permanents entre les phases dissoutes et particulaires au sein du sédiment lui-même, susceptibles d'engendrer ainsi une mobilité des ETM. Dans les sédiments les ETM réactifs peuvent se trouver sous de nombreuses formes. En milieu oxique et suboxique, les ETM s'associent (par adsorption) avec les particules présentant les plus grandes surfaces spécifiques et les meilleures capacités d'échanges cationiques, telles que les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les carbonates ou la MO. Il a également été démontré qu'un sédiment riche en MO a une capacité plus prononcée à accumuler les contaminants organiques et inorganiques *(Ujevic et al., 2000)*. Lorsque le sédiment devient anoxique, ce sont les sulfures qui dominent la spéciation des ETM *(Luoma et Rainbow, 2008)*. Sous forme dissoute dans les eaux interstitielles, les ETM présentent une spéciation voisine à celle de la colonne d'eau (ions libres et complexes inorganiques et organiques). La mobilité des ETM est directement reliée à leurs distributions entre la phase dissoute et la phase particulaire. Cette répartition est grandement affectée par les différentes réactions biogéochimiques liées à la diagenèse précoce, mais également par les propriétés chimiques des ETM, comme leurs différents degrés d'oxydation, solubilités et affinités pour les autres éléments *(Berner, 1980 ; Rigaud, 2011 ; Tessier, 2012)*.

Des épisodes de remise en suspension partielles ou totales de ce sédiment, lors de tempête, de courant marin, de trafic nautique ou d'épisodes de dragage par exemple, peuvent amener les contaminants à se retrouver par des processus de sorption-désorption dans la phase dissoute de la colonne d'eau et donc poser un problème pour l'écosystème aquatique *(Ho et al., 2012)*. Dans la littérature, le fait que les sédiments marins à proximité de zones côtières urbaines et industrielles soient contaminés en ETM à des niveaux pouvant fortement dépasser leur background est très largement documenté, notamment en Méditerranée compte tenu de ses

spécificités et des directives européennes telles que la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) ou la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (DCSMM) *(Cukrov et al., 2011 ; Sprovieri et al., 2007 ; Tessier et al., 2011 ; Tornero et Ribera d'Alcalà, 2014 ; Ujevic et al., 2000).*

I-11. Particularité du système marseillais

La présente étude porte sur l'impact de l'agglomération Marseillaise, la plus grande agglomération côtière française sur le pourtour méditerranéen (~ 1.7M Ha), sur les eaux côtières méditerranéennes. Cette ville possède la STEP enterrée la plus grande d'Europe (capacité de 1.62M équivalent-habitants) dont les rejets d'effluents traités ou non (suite à des épisodes de by-pass) sont directement mélangés aux eaux de 2 rivières côtières (Huveaune, Jarret) avant d'être directement déversés à la surface de la mer (Calanque de Cortiou). Ces dernières ont des débits d'étiage similaires relativement faibles (quelques $m^3.s^{-1}$) et leur qualité est probablement impactée par ces rejets urbains. L'impact de cette zone urbaine et industrialisée sur la zone côtière reste mal compris, de par la multiplicité des sources (apports directs (rivières/effluents) vs. apports diffus (friches industrielles côtières, aérosols, ...)). Les spécificités du climat méditerranéen (i.e. périodes sèches relativement longues et fortes crues de fin d'été) font que les apports de ces petits cours d'eau au milieu côtier, ont probablement un impact non négligeable sur la qualité de ce dernier, d'autant qu'en crue les débits peuvent dépasser plusieurs dizaines de $m^3.s^{-1}$. En effet, l'étude du comportement/devenir des contaminants dans un panache, dont la dynamique est bien différente de celle d'un estuaire où les temps de mélange sont relativement longs et où l'impact se fait sur toute la colonne d'eau, nécessite une approche particulière du système pour bien évaluer/comprendre les mécanismes mis en jeu du fait de la rapidité du temps de transfert (~ 1 heure). De plus, contrairement aux océans où les marnages peuvent atteindre plusieurs mètres, le niveau de la méditerranée varie seulement de quelques dizaines de centimètres par jour, entrainant une dispersion des polluants beaucoup plus faible vers le large. Ces caractéristiques font du système marseillais, un système représentatif des grandes villes méditerranéennes. C'est dans ce contexte que se positionne ce travail de thèse qui vise à documenter les apports d'ETM de l'agglomération marseillaise au milieu côtier sous des conditions climatiques contrastées.

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

II-1. Présentation du site d'étude

II-1.1. Contexte de l'étude

Afin de réaliser ou de maintenir un bon état écologique du milieu marin au plus tard en 2020, la directive 2008/56/CE du Parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 appelée directive-cadre sur le milieu marin (DCSMM) conduit les États membres de l'Union européenne à prendre les mesures nécessaires pour réduire les impacts des activités sur ce milieu. En France, la directive a été transposée dans le code de l'environnement et s'applique aux zones sous souveraineté ou juridiction française, divisées en 4 sous-régions marines : la Manche-mer du Nord, les mers celtiques, le golfe de Gascogne et la Méditerranée occidentale. Le besoin de connaissances et de résultats sur les apports de polluants chimiques persistants en Méditerranée et leur rôle dans l'écosystème s'inscrit dans le cadre des programmes de Plan d'Action pour la Méditerranée (PAM) et de la stratégie de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). L'ensemble des travaux scientifiques réalisés ces dernières années a démontré l'existence de perturbations environnementales plus ou moins conséquentes dans la bande côtière du littoral méditerranéen telles que la dégradation des écosystèmes côtiers, l'eutrophisation, les contaminations chimiques, l'apport de substances médicamenteuses, etc. Les données proviennent des réseaux de surveillance (REPOM, REPHY…) mais également de campagnes océanographiques et de programmes expérimentaux, notamment sur la biogéochimie et le devenir des contaminants dans le milieu marin. Parmi l'ensemble des sources de pollutions au milieu marin, les apports diffus des agglomérations côtières sont problématiques de par l'accroissement rapide de leur population sur la zone littorale. La caractérisation de ces apports doit faire l'objet d'études spécifiques, en comparaison aux autres sources telles que les grands fleuves ou les aérosols. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de l'action « C3A : Contaminant inputs from large Cities in the Coastal Area » du chantier MERMEX (« Marine Ecosystem Response in the Mediterranean Experiment ») de MISTRALS (« Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales ») *(Durrieu de Madron et al., 2011)*.

A l'opposé de l'Atlantique et de la Manche, le milieu marin méditerranéen présente des spécificités qui compliquent la compréhension de son fonctionnement et l'approche quantitative en vue de sa gestion durable. Le système côtier méditerranéen se comporte, du

point de vue de l'environnement, comme un système impulsionnel directement lié aux épisodes météorologiques. En effet, la plupart des processus en jeu résultent directement de l'action du vent et des pluies d'orage qui agissent au niveau des apports atmosphériques, des apports liés aux crues des grands et petits fleuves côtiers, et du lessivage des zones urbaines imperméabilisées. S'ajoute à ces spécificités méditerranéennes l'absence de marée, qui pour des systèmes semi-fermés (ex. Rade de Toulon) diminue l'effet de dilution des pollutions côtières et augmente les temps de séjour des polluants.

II-1.1.1. Projet GIRAC-PACA

Le projet GIRAC-PACA (Gestion Intégrée des Réseaux d'Assainissement Côtier-Provence Alpes Côte d'Azur, FUI/AERMC/Région PACA/TPM/CG83/CG06, 2008-2012) a pour but d'étudier l'impact des rejets de réseaux d'assainissements d'agglomérations côtières. La métropole Marseillaise est l'un des sites d'études sur lequel se sont focalisées différentes actions visant à évaluer les apports bruts à la mer de contaminants chimiques et les apports nets du champ proche vers le large. Ses buts sont d'aider à maîtriser les risques liés aux pollutions chroniques en environnement côtier et de contribuer à définir les futurs outils de gestion et de traitement des flux. Ce projet pluridisciplinaire de recherche s'articule autour de quatre sous-projets scientifiques interdépendants qui ont chacun un objectif défini :

- apports bruts, au milieu marin littoral, en contaminants issus de la métropole ;
- identification du champ moyen de la contamination ;
- étude des processus gouvernant le devenir de ces contaminants ;
- établissement d'une synthèse des flux nets de contaminants par modélisation.

La métropole de Marseille a été retenue comme site pilote pour le projet du fait de sa représentativité des grandes métropoles méditerranéennes en termes de contamination des eaux côtières. A Marseille, comme ailleurs sur le pourtour méditerranéen, les rejets polluants sont principalement attribuables aux activités domestiques et industrielles (effluents traités). La ville est également traversée par plusieurs cours d'eau, dont la charge polluante est le reflet des activités situées en amont sur le bassin versant. Le tissu urbain est très dense et soumis à des pluies orageuses qui entraînent un lessivage des surfaces et l'érosion des sols, surtout sur des reliefs souvent en pente. Enfin, les activités portuaires ont conduit dans le passé à des rejets en mer de boues de dragage plus ou moins contaminées. Marseille est également une

agglomération représentative de beaucoup d'autres métropoles côtières du pourtour de la Méditerranée Occidentale en termes de population, d'activités et de morphologie.

Différents acteurs font partie intégrante du projet dont le laboratoire PROTEE qui intervient dans le cadre de la tâche 6 (sources et devenir des rejets de micropolluants) du projet GIRAC-PACA et dont l'action consiste à étudier les apports du réseau d'assainissement de l'agglomération marseillaise au milieu côtier. Cette action se déroule en étroite collaboration avec l'IFREMER, coordinateur de cette tâche.

II-1.1.2. Projet MARSECO

Le projet MARSECO (ANR CES, 2009-2013) intitulée « Flux de contaminants et fonctionnement des écosystèmes littoraux provençaux : transferts sol-eau- biocénose » a pour but la mise en place, au niveau de la zone entre le centre de Marseille et Cassis, d'un véritable observatoire pour comprendre les processus et suivre l'évolution des écosystèmes littoraux méditerranéens écologiquement remarquables, mais fortement contraints par les trois principaux types de pressions anthropiques : l'industrialisation, l'urbanisation et le développement touristique.

Ces écosystèmes côtiers, entre autres impactés par des xénobiotiques organiques et des ETM, doivent donc être étudiés en détail. Un état des lieux du milieu émetteur doit être mis en place et deux sites d'étude ont donc été prédéfinis. Le premier a pour objectif de caractériser les apports à la mer, au niveau de la Calanque de Cortiou, des émissaires de l'agglomération Marseillaise constitués des eaux traitées de la ville ainsi que des eaux des principales rivières de l'agglomération. Cette calanque fera donc l'objet d'une étude approfondie sur le transfert des polluants du continent à la mer. Le second site d'étude, l'Escalette, est une ancienne friche industrielle à l'abandon depuis les années 1920, désormais à ciel ouvert et fortement contaminée en divers ETM. Par vent fort et/ou fortes précipitations, ces ETM peuvent être mobilisés et transférés jusqu'au milieu marin. La caractérisation et l'impact de ces apports (eaux et aérosols) au milieu marin sont donc un des grands objectifs de ce projet.

Différents partenaires interviennent dans ce projet coordonnée par l'IMBE (AMU), dont le laboratoire PROTEE qui participe aux actions 1 (ETM) et 4 (aérosols) de la tâche 1 (compartiment marin). Ces 2 projets (GIRAC-PACA et ANR CES MARSECO) sont donc complémentaires puisque le premier s'intéresse à la caractérisation des apports de l'agglomération Marseillaise au milieu côtier et le second étudie la dynamique et l'impact des

apports sur le milieu côtier. C'est dans ce contexte que vont s'inscrire les travaux de cette thèse de doctorat.

II-1.2. Réseau d'assainissement

La station d'épuration (STEP) de l'agglomération marseillaise a été créée en 1987 (1 620 000 équivalents-habitants) et constitue actuellement la plus grande station enterrée d'Europe. Ce complexe « Géolide » est situé au cœur de la ville sous le stade Delort (Boulevard Michelet). Le réseau d'assainissement de l'agglomération marseillaise collecte les eaux usées de la ville de Marseille ainsi que celles d'une quinzaine d'autres villes périphériques, ce qui correspond à une surface d'environ 520 km^2 et 1.7 million d'habitants. Le réseau d'assainissement comprend un réseau unitaire en centre ville construit à la fin du XIXème siècle et un réseau séparatif situé en périphérie construit en 1953 (figure II.1).



Figure II.1: Carte du réseau d'assainissement Marseillais *(source SERAM)*.

Le réseau d'assainissement est dit unitaire lorsqu'un ouvrage unique collecte et transporte les eaux pluviales, les eaux usées domestiques et éventuellement les eaux industrielles autorisées (figure II.2a). A Marseille, le débit par temps sec est de 100 000 à 200 000 $m^3.j^{-1}$ *(Jany et al., 2012a)*. En régime séparatif, les eaux usées et pluviales sont récupérées dans des ouvrages distincts (figure II.2b). Le réseau séparatif, construit en périphérie de Marseille, draine les eaux usées de la périphérie, ainsi que les effluents déversés par les quinze communes limitrophes raccordées. Les collecteurs pluviaux permettent de refouler les eaux de pluie vers leurs exutoires naturels (cours d'eau).

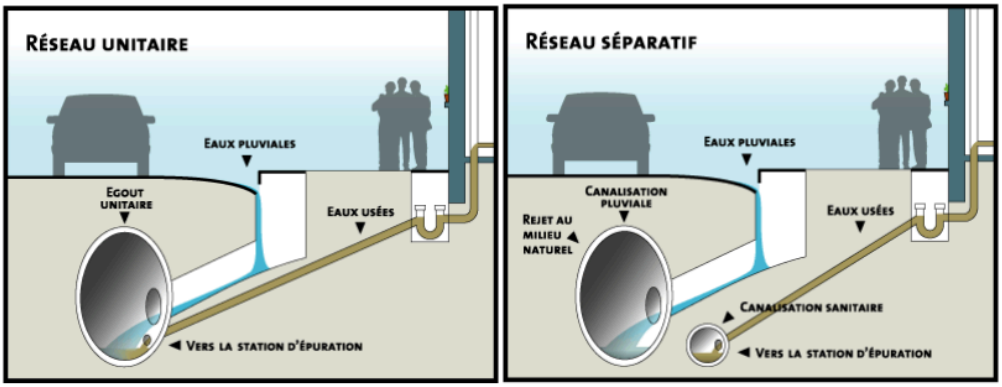


Figure II.2: Schéma d'un réseau unitaire (a) et d'un réseau séparatif (b) *(Sauzade et al., 2007)*.

Les eaux du réseau unitaire et les eaux usées du réseau séparatif sont ainsi acheminées jusqu'à la STEP et subissent différents processus. La première étape consiste en un traitement physico-chimique, dont le but est de diminuer la charge polluante en éliminant la majeure partie des matières en suspension (MES). Tout d'abord les effluents subissent un prétraitement qui consiste en un dégrillage, suivi d'un dessablage et d'un déshuilage. Ensuite les effluents subissent une décantation primaire, une coagulation, une floculation avec injection de polymères, puis une décantation lamellaire pour assurer la séparation entre phases solide et liquide. Depuis le premier trimestre 2009, la STEP s'est équipée d'un étage biologique. Cette seconde étape consiste à diminuer la charge polluante des eaux usées (essentiellement les matières organiques). Ainsi, des espèces bactériennes aérobies sont concentrées dans des bassins aérés où sont injectées les eaux usées ayant subis préalablement la première étape. En sortie et jusqu'en 2008, les effluents traités étaient rejetés dans l'émissaire 1, tandis que les eaux de l'Huveaune étaient reprises après déviation dans l'émissaire 2. L'émissaire 1, de 12 km de

long, a été construit à la fin du XIXème siècle, en même temps que le réseau unitaire de la ville, tandis que l'émissaire 2 est plus récent puisqu'il a été construit en 1979 pour dévier les eaux de l'Huveaune et du Jarret par temps sec dans le but de protéger les plages du Prado. Ces 2 exutoires déversent leurs eaux en mer Méditerranée au niveau de la Calanque de Cortiou (figure II.3). Depuis 2009, la STEP rejette les effluents traités dans l'émissaire 2 et ces derniers sont mélangés aux eaux de l'Huveaune et du Jarret. Toutefois, par temps sec, bien que l'émissaire 1 ne soit pas sollicité, l'ouvrage n'est pas totalement sec en raison notamment de la présence d'eaux claires parasites et de la nécessité de conserver un flux d'eau pour éviter les odeurs nauséabondes. Sur une journée, par temps sec, la STEP rejette les eaux usées traitées avec un débit variant de 0.4 à 3.8 $m^3.s^{-1}$ (3.0 $m^3.s^{-1}$ en moyenne).

Par temps de pluie, les déversements se font dans le milieu marin, avec ou sans traitement préalable. Les déversoirs d'orages sont des ouvrages permettant de rejeter une partie des effluents dans le milieu naturel, ou dans un bassin de rétention, sans passage préalable par la STEP. En cas de fortes pluies, la capacité de la station ne permet pas toujours de traiter l'ensemble des effluents produits. Afin d'éviter des inondations et la saturation de l'ouvrage, les eaux peuvent être temporairement stockées dans des déversoirs d'orage. A Marseille, au-delà de 6 $m^3.s^{-1}$ pour le réseau séparatif et 12 $m^3.s^{-1}$ pour le réseau unitaire, la STEP est isolée, et les surverses des effluents unitaires et séparatifs se font dans le milieu naturel (réseau pluvial et mer). Le déversoir d'orage situé en tête de station permet aux eaux du sanitaire (séparatif) et de l'unitaire de contourner la station. Pour le réseau séparatif, les surverses sanitaires se font préférentiellement dans l'émissaire 2 (l'émissaire 1 peut être sollicité en cas de forte pluie ou de travaux dans l'émissaire 2), les eaux sont donc rejetées sans aucun traitement à Cortiou. Pour le réseau unitaire, une soixantaine de déversoirs d'orages se situent en amont de la STEP et permettent de rejeter à la mer les eaux excédentaires du réseau unitaire (mélange d'eaux usées et de pluie). Les déversements se font alors le long du littoral marseillais : dans le port autonome de Marseille, le Vieux Port, et au droit des plages du Prado.

De plus, en 1987 une usine de traitement des boues a été implantée dans la carrière de La Cayolle, six kilomètres plus loin. Les boues liquides issues des traitements physico-chimique et biologique sont directement acheminées via des canalisations de la STEP jusqu'à l'usine de traitement des boues. Elles séjournent d'abord dans des épaississeurs où elles décantent par gravité et l'excédent d'eau est renvoyé à la STEP pour traitement. Les boues décantées rejoignent alors les digesteurs où leur fermentation produit du biogaz qui alimente une

chaudière (source d'électricité). Les boues résiduelles sont ensuite déshydratées après centrifugation, puis séchées. L'eau issue de la centrifugation retourne elle aussi à la STEP pour traitement. Finalement, les granulés de boues séchés sont stockés dans des silos avant d'être orientés vers des filières de valorisation.

L'usine de traitement des eaux possède un volume journalier d'eau traitée de 325500 m^3 et un débit maximal horaire de 26600 m^3. Il faut compter environ 1h entre le moment où l'eau entre et sort de la STEP, ce qui est un temps relativement court par rapport aux STEP conventionnelles. L'usine de traitement des boues a une capacité journalière de 124 t de matières sèches et produit 67 t de boues sèches par jour.

II-1.3. Réseau hydrographique

Le climat Méditerranéen est un climat très contrasté avec une amplitude thermique assez importante entre la saison la plus froide et la plus chaude. Les hivers sont en général tempérés et humides, et les étés chauds et secs. Les précipitations sont fortement saisonnières puisque plus de 75 % des pluies tombent entre septembre et janvier, avec une moyenne annuelle de l'ordre de 551 mm. Ces dernières sont souvent intenses ce qui engendre un ruissellement important des aires urbaines et agricoles, et peuvent se produire après une longue période de sécheresse engendrant ainsi une accumulation des contaminants à la surface des bassins versants. Une autre période de pluie a lieu au printemps entre mars et mai, au cours de laquelle les pluies peuvent être de plus longue durée mais de plus faible intensité. En revanche, de longues périodes sèches (moins de 30 mm de pluie cumulées par mois) se produisent en général de janvier à mars et de mai à septembre.

Au sein de l'agglomération Marseillaise, différents cours d'eau ont été recensés, à écoulements permanent ou temporaire *(Jany et al., 2012a)*. Le but de cette étude étant d'étudier les apports et l'impact des rejets de la STEP et des principales rivières de Marseille en mer, nous nous sommes focalisés sur l'Huveaune et le Jarret (figure II.3).

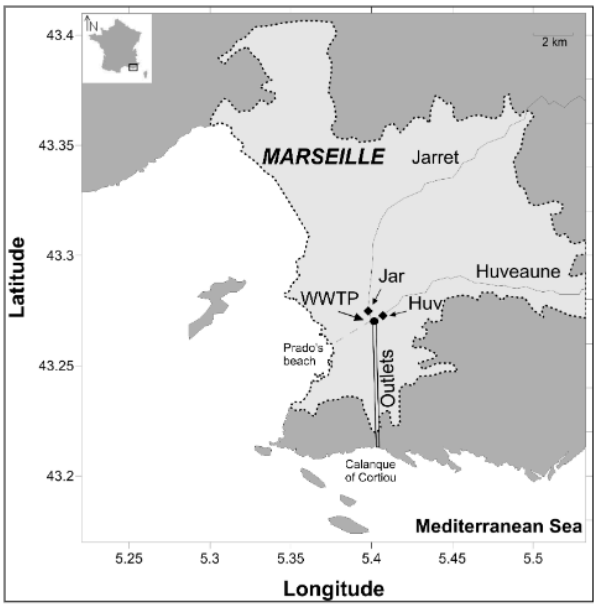


Figure II.3: Carte du réseau hydrographique Marseillais (WWTP : Station d'épuration).

L'Huveaune est un fleuve côtier de type méditerranéen prenant sa source dans le massif de la Sainte Baume à la source de La Castelette sur la commune de Nans les Pins dans le Var (83). D'un point de vue hydrographique l'Huveaune est un fleuve côtier de 48.4 km de longueur s'étalant sur un bassin versant d'une surface de 523 km². Il a la particularité d'être formé par la réunion de plusieurs sources et petits ruisseaux devenant d'autant plus nombreux que les pluies sont abondantes. Son régime hydrologique est caractérisé par des crues violentes et des étiages très bas. Cependant le cours d'eau qui coule au cœur du massif calcaire peut avoir un débit soutenu, même en été, par la vidange des réservoirs karstiques. D'un point de vue géologique le bassin versant de l'Huveaune s'inscrit au cœur d'un édifice structural appartenant à la basse Provence occidentale caractérisée par l'existence de reliefs jurassiques, de nature calcaire. Du point de vue hydrogéologique le bassin versant de l'Huveaune peut être découpé en trois parties, la première correspondant aux massifs calcaires et dolomitiques (environ 60% de la superficie) comportant des aquifères profonds. La seconde partie s'articule autour des coteaux (environ 30% de la superficie) qui comportent des formations détritiques et argileuses, où apparaissent des sources le plus souvent intermittentes provenant des massifs. Enfin la troisième partie constitue la vallée alluvionnaire (plus de 10% de la superficie) à nappe phréatique très proche de la rivière.

Le Jarret est une petite rivière côtière qui prend sa source dans le massif de l'Etoile, il s'étend sur 21 km avec un bassin versant de 102 km², essentiellement urbain et industriel, il est couvert et canalisé sur la quasi-totalité de son parcours. Le Jarret est caractéristique d'une rivière urbaine du fait de sa forte réactivité face aux précipitations. Malheureusement, peu de données sont disponibles sur cette rivière.

En période sèche, l'Huveaune et le Jarret se rejoignent au cœur de Marseille au niveau du stade Vélodrome. L'eau résultante subit un dégrillage avant d'être envoyée dans l'émissaire 2 à l'intérieur duquel sont ajoutées les effluents traités de la STEP. Finalement, les eaux sont canalisées et acheminées en mer à la Calanque de Cortiou (figure II.3). En période de crue, le débit de l'Huveaune peut atteindre plus de 60 $m^3.s^{-1}$ et celui du Jarret plus de 16 $m^3.s^{-1}$. Dans les émissaires, l'écoulement de l'eau (effluents+rivières) ne doit pas dépasser un débit de 30 $m^3.s^{-1}$ pour ne pas saturer et détériorer l'ouvrage. Par conséquent, lors de pluie supérieure à 40 mm sur l'un des 2 bassins versants, une partie du mélange des eaux de l'Huveaune et du Jarret est directement envoyée dans l'ancien lit naturel de l'Huveaune pour être rejetée en mer au niveau de la plage du Prado (figure II.3). Ce phénomène ponctuel, se produisant surtout pendant les orages d'été, apporte une quantité importante de matières en suspension et donc de contaminants au niveau de cette plage, ce qui engendre généralement une interdiction de baignade.

II-1.4. Calanque de Cortiou

Les calanques de Marseille s'étendent sur plus de 20 km de côte le long de la Méditerranée et font partie depuis avril 2012 du Parc National des Calanques, premier parc peri-urbain d'Europe. La Calanque de Cortiou (figure II.3), partie intégrante du Parc National des Calanques, est connue comme étant « l'égout final » de Marseille. En effet, les eaux issues des émissaires de l'agglomération s'y rejettent, engendrant un panache pouvant s'étendre sur plusieurs kilomètres au large. A la sortie, l'émissaire n'étant pas enterré, les eaux sont directement rejetées à la surface de l'eau de mer et présentent un temps de mélange (eau douce - eau de mer) relativement court, d'environ 1 h. Pour cette raison, ce système ne peut pas être considéré comme un estuaire où les cinétiques de mélange sont relativement longues. C'est ce qui fait l'originalité et l'authenticité du système marseillais et c'est ce qui le rend aussi complexe. En effet, en l'absence de vent dominant, ces eaux s'étendent suivant les courants

marins, mais par vent d'Est le panache est complètement déstructuré par les mouvements liés aux vagues qui rendent le site impossible d'accès.

II-1.5. Site de l'Escalette

En 1851 une usine de traitement des métaux a été implantée sur ce site surplombant le petit port de l'Escalette (figure II.4). Cette ancienne fonderie de plomb s'étale le long de la mer sur 50 ha. L'usine recevait du minerai de plomb argentifère provenant d'Espagne, la quantité de matière première traitée était d'environ 30 000 $t.an^{-1}$. Son rôle était d'extraire le plomb et l'argent contenus dans la galène. Au cours du processus d'extraction, composé de trois étapes (le grillage, la réduction et l'affinage), il y avait formation de crasse oxydée appelée scories. Ces déchets, riches en métaux et métalloïdes, étaient entreposés à quelques mètres de l'usine à l'air libre. En 1920, l'usine a cessé son activité et a laissé ces déchets au contact des différents compartiments de l'environnement (sol, air, eau, et organismes vivants). Des crassiers, représentant environ 10 000 m^3 de déchets de l'activité industrielle, sont situés à proximité de l'ancienne usine et disséminés en bordure du littoral. Ces déchets comprennent aussi une partie des conduits de cheminée épousant la ligne de pente jusqu'au sommet de la colline sur une longueur d'environ 500 m. Le site est répertorié dans la base de données BASOL qui regroupe les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant à une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. De plus, une présence non négligeable d'ETM a été détectée dans les sédiments marins situés en bordure du site, bordure constituée en parties des scories de l'ancienne usine.

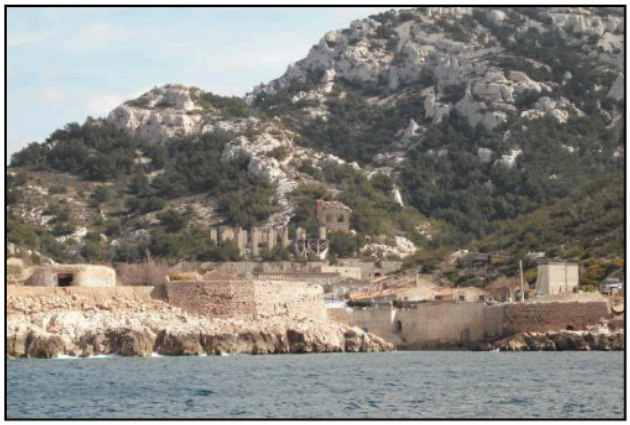


Figure II.4: Photographie de l'ancien site industriel de l'Escalette et de l'entrée du port.

Compte tenu de la pollution avérée du site et de son impact sur la santé humaine, et dans le cadre de la création du Parc National des Calanques, une étude des eaux du port a été menée par le laboratoire PROTEE.

II-2. Stratégie d'échantillonnage

Du fait de l'originalité du système marseillais, une stratégie d'échantillonnage particulière a été développée pour caractériser le fonctionnement du système. Dans le but d'avoir une bonne estimation du régime de base du système, différents prélèvements ponctuels par temps sec ont été effectués dans les rivières et les émissaires. Pour connaitre les fluctuations journalières des rejets de la STEP, un pollutogramme sur une journée a été réalisé dans les émissaires. En mer, plusieurs campagnes de prélèvements par temps sec ont aussi été menées sous des conditions climatiques contrastées (saison, direction/amplitude de vent, houle, by-pass de STEP, …). Un suivi de crue de plusieurs heures a aussi été mené dans les rivières et les émissaires pour connaitre la réactivité du système face à une pluie. De même en mer, des campagnes de prélèvements ont été réalisées pendant des épisodes pluvieux au niveau de la Calanque de Cortiou, mais aussi au droit des plages du Prado.

II-2.1. Prélèvements aqueux

II-2.1.1. Préparation du flaconnage

Afin d'éviter toute contamination des échantillons lors des prélèvements et dans le but de travailler dans des conditions propres, un protocole de préparation bien précis du flaconnage a été défini en vue de l'analyse ultérieure. Lors des prélèvements, les échantillons d'eau sont stockés dans des flacons 1 L Téflon (FEP: Fluor Ethylène Propylène) pour l'analyse des contaminants inorganiques et dans des flacons 1 L HDPE (Polyéthylène Haute Densité) pour l'analyse de la matière organique. Ces flacons ont subi au préalable une agitation pendant 24 h avec HNO_3 10% (FisherScientific, *Analytical reagent grade*), puis ont été rincés 3 fois avec de l'eau milliQ (Millipore 18.2 MΩ). Les flacons FEP ont ensuite été conditionnés avec de l'eau milliQ acidifiée avec de l'acide nitrique (FisherScientific, *Trace metal grade*).

II-2.1.2. Prélèvements en rivières

Dans le but de déterminer et de quantifier les apports dits « naturels » des principales rivières de Marseille, des prélèvements d'eau ont été réalisés dans l'Huveaune et le Jarret sous différentes configurations. Le point stratégique, pour échantillonner et avoir une idée précise des apports des 2 rivières avant leur mélange et leur canalisation dans les émissaires, est localisé au niveau du pont de la confluence des 2 rivières (figure II.5). Le débit du Jarret est mesuré en continu à l'aide d'un débitmètre installé (DEA/SERAM) dans la rivière en amont de la confluence avec l'Huveaune.

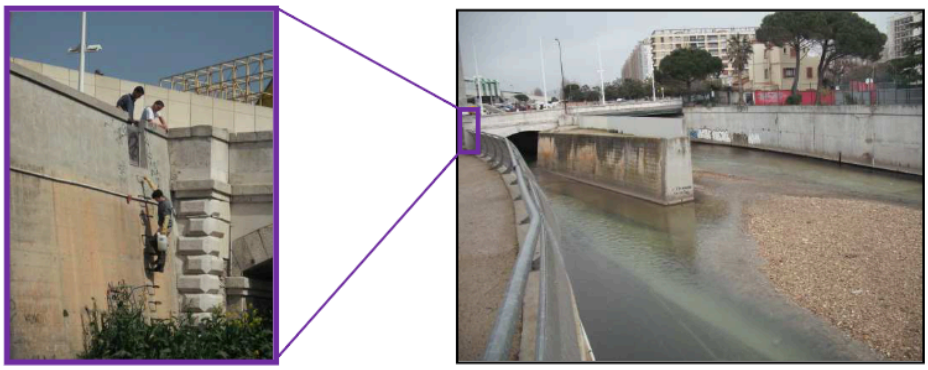


Figure II.5: Photographies de l'accès du Jarret (gauche) et de l'Huveaune (droite) au niveau de leur confluence.

Par temps sec il est possible d'accéder aux 2 cours d'eau par l'intermédiaire d'une échelle localisée sur le côté du pont, les prélèvements ont donc été réalisés à la main après rinçage des flacons avec l'eau des rivières. Si le niveau est trop élevé, les prélèvements se font à l'aide d'un seau en PE depuis le haut du pont. Plusieurs échantillons ont été obtenus dans cette configuration à différents mois de 2009 à 2012 sur la période d'étiage. Cette période sera caractéristique des apports chroniques des rivières au milieu marin.

Par temps de pluie des prélèvements ponctuels ainsi qu'un suivi de crue ont été effectués depuis le pont avec un seau. Le suivi de pluie a été réalisé avec l'IFREMER le 18/09/2009, période durant laquelle deux épisodes pluvieux ont été étudiés. Dans le but d'éviter une quantité trop importante d'analyses, des échantillons composites ont été réalisés pendant la crue: toutes les 10 min ou 20 min 100 mL d'eau ont été prélevés dans chaque rivière et cumulés par tranche d'1 à 2 h. Les flacons ont ensuite été stockés dans des glacières en attendant le retour au laboratoire pour les filtrations. Ce suivi a pu être mis en place grâce à l'aide de différents acteurs, notamment la SERAM (Société d'Exploitation du Réseau d'Assainissement de

Marseille), Météo France et la DEA. Il a permis d'étudier la réactivité des 2 rivières face aux pluies et d'évaluer les apports.

II-2.1.3. Prélèvements dans les émissaires

Il n'a pas été possible de prélever directement les effluents traités rejetés dans les émissaires. Cependant, grâce à la logistique de la SERAM, il a été possible de descendre sous la ville dans les égouts pour échantillonner les eaux. L'accès est rendu possible grâce à plusieurs puits localisés à différents endroits dans Marseille. Dans notre cas, le puit 1 et le puit 4 ont été utilisés, à l'aide d'un monte-charge qui rejoint le niveau de la mer à plus de 100 m et 60 m de profondeur pour les puits 1 et 4, respectivement. Dans les émissaires, le débit est mesuré en continu à l'aide de débitmètres installés au niveau des puits 1 et 7 pour les émissaires 1 et 2, respectivement.

Par temps sec, des prélèvements ponctuels ont pu être réalisé manuellement grâce à la SERAM avec l'accès aux émissaires par les puits. Des prélèvements ont aussi été effectué, par un accès à l'émissaire 2 depuis la mer (lors des campagnes en mer), en échantillonnant 10 L d'eau par des sous-échantillons de 500 mL, afin d'obtenir un échantillon composite représentatif de ce qui est rejeté en mer. Ce point sera considéré par la suite comme le « end-member » eau douce. De plus, dans le but d'étudier la fluctuation dans le temps des rejets dans les émissaires, un préleveur automatique (Hydreka) a été installé dans le puit 4 (figure II.6) avec l'appui de l'IFREMER. A l'aide d'un tuyau FEP, le préleveur automatique a été programmé pour réaliser des échantillons intégratifs sur 1 h, en pompant 100 mL d'eau toutes les 6 min. Un pollutogramme de 24 h a donc été programmé le 21/03/2011 à partir de 21 h. Une campagne de prélèvements en mer a été réalisée le 22/03/2011 matin, c'est pour cette raison que le pollutogramme a démarré en fin de journée la veille.



Figure II.6: Photographies des émissaires de Marseille et du préleveur automatique installé.

Par temps de pluie, l'accès au site se complique à cause des forts débits (30 $m^3.s^{-1}$), il est donc interdit de descendre par le monte-charge. Le seul moyen d'obtenir des échantillons est donc le préleveur automatique. Dans ce contexte le préleveur a été programmé pour réaliser un pollutogramme du suivi de la crue du 18/09/2009 dès 6 h jusqu'au 20/09/2009 6 h, en cumulant 150 mL d'eau toutes les 20 min sur 2 h. Ce suivi de 2 jours a été choisi pour pouvoir suivre l'impact de la crue et de la décrue sur les apports des émissaires à la mer. Les flacons sont ensuite stockés dans des glacières en attendant le retour au laboratoire pour les filtrations.

II-2.1.4. Prélèvements en mer

L'accès au site des Calanques de Cortiou ne peut se faire que par la mer, en parcourant plusieurs miles depuis le port de la pointe rouge. De plus, le site étant exposé plein sud il est fortement soumis au vent, ce qui peut rendre l'accès difficile sous certaines conditions. En mer, le suivi de la dispersion des apports par les émissaires nécessite la réalisation d'un transect vers le large, ainsi que des profils en profondeur qui ont été réalisés à l'aide d'un échantillonneur d'eau horizontal en acrylique (Wildco). Celui-ci permet d'obtenir un échantillon d'eau homogène à une profondeur souhaitée avec un volume suffisant (2.2 L) pour remplir les 2 flacons (FEP et HDPE 1 L). En effet, compte tenu de la forte stratification verticale du panache, il est préférable d'utiliser un échantillonneur d'eau horizontal plutôt que vertical (ex. Niskin). Le panache est suivi grâce à une mesure de salinité (sonde *HACH*) qui permet d'évaluer la dilution des apports dans l'eau de mer. Le bateau du laboratoire permet, depuis la cale de mis à l'eau du port de la pointe rouge, d'accéder au site des Calanques de Cortiou.

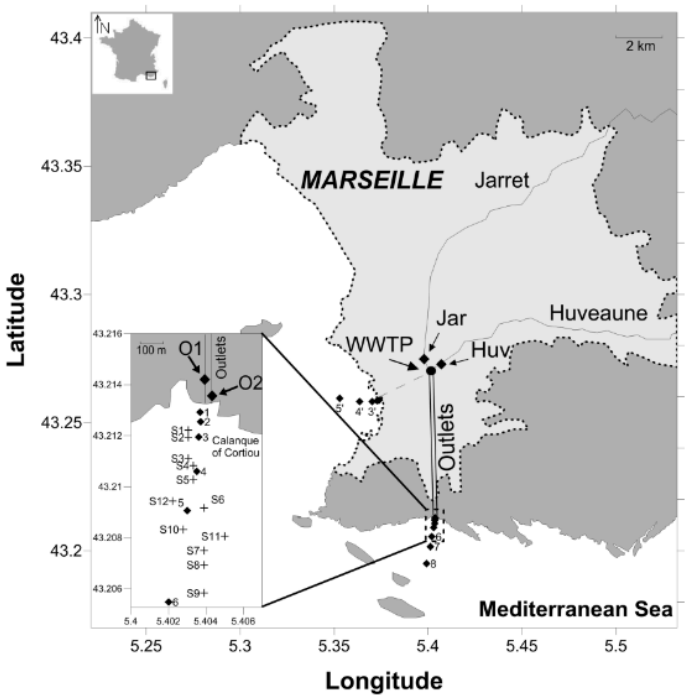


Figure II.7: Carte regroupant l'ensemble des prélèvements d'eau (◆) et de sédiments (+).

Par temps sec, la dispersion du panache en mer est assez visible (figure II.8) et est facilement suivie. Au total, 7 campagnes de prélèvements ont été réalisées par temps sec sous différentes conditions météorologiques (saison, direction/amplitude de vent, houle, …): 16/02/2010, 18/03/2010, 26/04/2010, 28/06/2010, 22/03/2011, 04/07/2011 et 18/04/2012. Lors de la première campagne, 5 prélèvements de surface ont été réalisés dans le but de se familiariser avec le site. La campagne suivante a consisté à réaliser des prélèvements à différentes profondeurs pour évaluer l'épaisseur du panache. Lors de la campagne du 26/04/2010 8 stations de prélèvements dont les coordonnées GPS sont connues (figure II.7) ont été définies et ont été échantillonnées à chaque campagne suivante sauf lorsque les conditions à la mer ne permettaient pas de s'éloigner suffisamment au large. Des prélèvements de surface et des profils en profondeur ont donc été effectués systématiquement depuis les émissaires jusqu'à plus de 2 km au large des côtes. A cette distance, un prélèvement est effectué à 4 m en profondeur dans le but d'obtenir de l'eau de mer « propre », sans impact des rejets, pour définir le point « end-member » eau de mer. Au total 12 échantillons sont prélevés provenant des 8 stations (figure II.7). Néanmoins, suivant les conditions météorologiques et la dispersion du panache, les points de prélèvements sont optimisés, c'est seulement une fois sur le site que les points définitifs sont choisis.



Figure II.8: Photographie de l'exutoire des émissaires en mer et dispersion du panache par temps sec.

Par temps de pluie, la dispersion du panache est encore plus visible (figure II.9), cependant le suivre peut être beaucoup plus acrobatique à cause de l'accessibilité du site, rendue difficile par la houle liée au vent d'est. Néanmoins 2 campagnes ont été réalisées au niveau de la Calanque de Cortiou, les 21/05/2012 et 28/11/2012. Comme il a été expliqué auparavant, en cas de forte crue une partie des rivières peut être envoyée dans l'ancien lit de l'Huveaune pour déboucher aux plages du Prado. Une troisième campagne de prélèvement a été menée le 25/10/2011 pour étudier le panache en mer sur ce site où 6 stations ont été échantillonnées (figure II.9). Le but de ces prélèvements sera de comparer la dynamique des apports des rivières seules dans le gradient de salinité, à la dynamique des apports des émissaires (rivières + station d'épuration) dans le gradient de salinité. Malheureusement il a été impossible d'accéder au site de Cortiou à cause du fort vent d'est qui générait des creux de plus de 2 m.

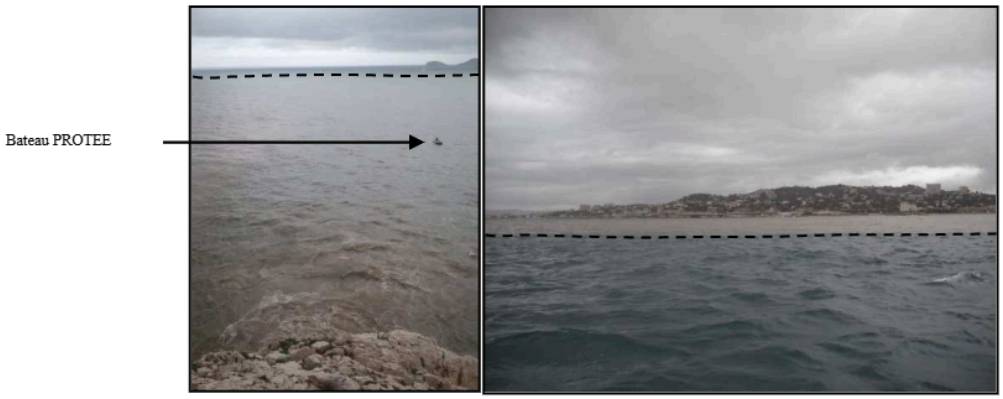


Figure II.9: Photographie de la dispersion du panache à la Calanque de Cortiou (gauche) et au Prado (droite) lors d'une crue.

Pour résumer, seulement 3 campagnes de prélèvements par temps de pluie ont été réalisées, mais il faut rappeler qu'en Méditerranée les pluies de fortes intensités ne sont pas fréquentes et il faut une intensité minimum de 40 mm sur l'un des bassins versant des rivières pour engendrer un panache au Prado. De plus, dans la plupart des cas, les pluies s'accompagnent d'un fort vent d'est en mer, ce qui rend inaccessible le site des Calanques de Cortiou.

II-2.2. Prélèvements solides

II-2.2.1. Particules de temps sec

Dans le but de caractériser (nature, origine, contamination…) les particules transportées par les rivières et les émissaires par temps sec, des pièges à particules (figure II.10) ont été fabriqués et mis en place par l'IFREMER dans l'Huveaune, le Jarret et l'émissaire 2.

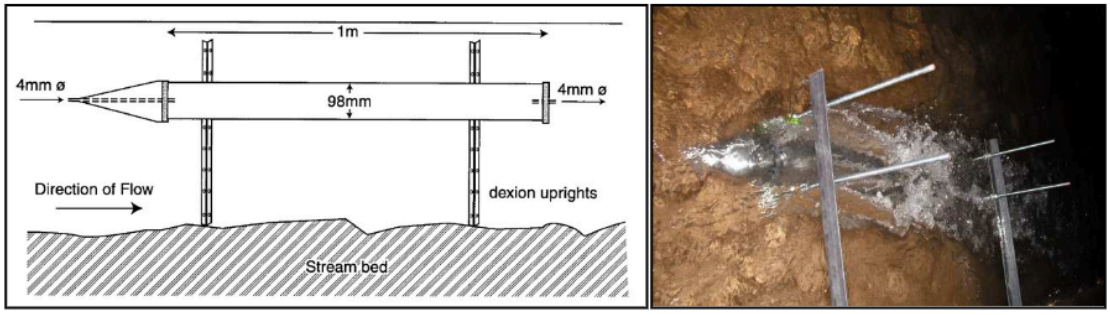


Figure II.10: Schéma de l'ogive (gauche, *Phillips et al., 2000*) et de son installation dans l'Huveaune (droite).

Ce pièges à particules est composé d'un tube inox long d'un mètre et percé aux 2 extrémités par un orifice de 4 mm de diamètre. Cette ogive, placée la pointe vers l'amont, va collecter les particules des rivières par simple sédimentation. Ce type d'échantillonneur permet de prélever du sédiment fin en suspension, et est particulièrement adapté aux petits cours d'eau. La collecte représente donc un échantillon intégré dans le temps, correspondant dans notre cas aux périodes d'étiage *(Phillips et al., 2000)*. Après une immersion d'environ un mois, les pièges à particules sont retirés de l'eau et vidés dans des flacons HDPE de 10 L préalablement rincés avec l'eau des tributaires correspondants. Les flacons sont ensuite stockés 1 jour à 4 °C pour permettre la décantation des particules qui seront ensuite collectées pour analyse.

II-2.2.2. Particules de temps de pluie

Les laisses de crues peuvent permettre d'étudier les apports particulaires en temps de pluie car elles intègrent les caractéristiques des particules transitant dans les tributaires. Cependant, il faut tout de même noter qu'il existe certainement une ségrégation des particules en fonction de leur taille, en effet la proportion de fraction grossière au sein des laisses de crue est sans doute surestimée puisque les particules les plus fines sédimentent probablement moins *(Cornelissen et al., 2008)*. Dans le but de mettre en évidence les sources potentielles de pollution pour le milieu marin, des laisses de crue ont été prélevées dans le réseau d'assainissement et le réseau hydrographique de Marseille. La caractérisation chimique de laisses de crue peut donner des informations sur les sources de contamination présentes dans chaque tributaire et susceptibles d'être transférées à la mer (après une remise en suspension par temps de pluie par exemple). Dans ce contexte, des laisses de crue ont été prélevées le 14/04/2011 sur les banquettes de l'Huveaune et du Jarret avant leur confluence pour caractériser les apports du réseau hydrographique. Il s'y ajoute des laisses de crue échantillonnées dans le réseau d'assainissement sur les banquettes des émissaires 1 le 11/05/2009 et 2 les 11/05/2009, 24/11/2009 et 14/04/2011. Tous ces échantillons ont directement été prélevés dans des pochettes zip et emmenés au laboratoire pour traitement.

II-2.2.3. Sédiments

Le sédiment représente le milieu d'accumulation des particules en suspension dans l'eau, d'origine géologique, biologique et anthropique. Il constitue un réservoir capable d'intégrer la pollution sur de longues périodes, ce qui n'est pas le cas de l'eau et des organismes vivants. Dans le cadre de cette étude et avec l'aide de l'équipe du Pr. Doumenq (LCE, AMU), 12 points de prélèvements de sédiments de surface ont été définis et échantillonnés à pas des plongeurs, depuis le rejet des émissaires dans la Calanque de Cortiou jusqu'au large (figure II.7). Ils ont ensuite été stockés dans des pochettes zip jusqu'au laboratoire. En absence de processus de remise en suspension du sédiment et sur la base d'une accumulation constante, des carottes d'interface pourraient permettre d'étudier l'historique de la contamination des sédiments, si leur caractérisation est couplée à des analyses spécifiques comme l'analyse du ^{210}Pb par exemple *(Roussiez et al., 2005 ; Tessier, 2012)*. Dans notre cas, ce type d'approche n'a pas été possible, les prélèvements de surface réalisés permettant seulement d'évaluer le niveau de contamination de la zone et la distribution le long d'un transect côte-large.

II.3 Traitement des échantillons et conditionnement

II.3.1. Filtration des échantillons aqueux

Un schéma bilan (figure II.11) regroupe les différentes étapes de préparation des échantillons aqueux.

II.3.1.1. Matière organique et éléments majeurs

Avant de filtrer les échantillons prélevés pour analyse de la matière organique, le système de filtration en verre (Wheaton), les tubes en verre et les filtres en fibres de verre (GFF) sont pré-calcinés 4 h à 450°C pour éviter toute contamination en carbone. Les filtres sont ensuite pré-pesés et stockés dans de l'aluminium pré-calciné. Ce protocole de nettoyage a été employé pour tous les tubes en verre et filtres en fibres de verre utilisés par la suite.

Au laboratoire, l'eau issue du flacon HDPE est filtrée sur filtre GFF (Whatman, 0.7 µm, 25 mm). Le filtrat est récupéré dans un flacon en verre de 24 mL (Wheaton, équipé d'un septum téflon/silicone) pour l'analyse des concentrations en carbone organique/inorganique dissous (COD, CID), et dans des tubes en verre de 10mL (bouchon silicone) pour l'analyse de la fluorescence 3D de la MO. Les flacons sont ensuite conditionnés avec 25 µL NaN_3 1 M (NaN_3 > 99%, Aldrich) et stockés à 4°C. Pour les échantillons d'eau douce, une partie du filtrat est aussi stockée dans 2 tubes à hémolyse de 10 mL pour l'analyse des anions et cations majeurs. Les échantillons sont ensuite soit directement analysés, soit congelés à -20°C dans l'attente de leur analyse. Des tripliquas de filtres sont réalisés, puis stockés dans de l'aluminium pour la quantification des MES et l'analyse de teneurs en carbone organique particulaire (COP).

Dans le but d'évaluer un éventuel fractionnement dissous/particulaire des éléments, une analyse supplémentaire est effectuée pour certaines campagnes. Pour cela, un aliquote de chaque prélèvement est filtré in-situ sur le bateau à l'aide d'une seringue (préalablement rincée à HNO_3 10% et 3 fois à l'eau mQ) et d'un filtre en ligne acétate de cellulose (Sartorius 0.2 µm, rincé avec 100 mL d'eau mQ). Ce protocole de nettoyage est employé pour toutes les seringues et filtres en ligne utilisés par la suite. Le filtrat est stocké dans un tube en verre 24 mL pour l'analyse du COD, puis conditionné au laboratoire.

II.3.1.2. Métaux traces

Avant de filtrer les échantillons pour l'analyse des métaux traces, l'ensemble système de filtration (Nalgène, par pression de N_2), filtres nitrate de cellulose pré-pesés, flacons FEP et tubes en quartz sont nettoyés à HNO_3 10% (FisherScientific, *Analytical reagent grade)*, puis rincés 3 fois à l'eau mQ. Les flacons FEP sont ensuite remplis d'eau mQ et acidifiés à HNO_3 suprapur (Merck*)* et les filtres sont stockés dans des portes filtres pré nettoyés à HNO_3 10% et rincés à l'eau mQ. Ce protocole a été employé pour le nettoyage de tous les flacons FEP (60 mL, 120 mL, 500 mL et 1 L) utilisés par la suite.

Au laboratoire, l'eau issue du flacon FEP 1 L est filtrée sur un filtre nitrate de cellulose (Sartorius, 0.45µm). Une partie du filtrat est récupérée dans un flacon FEP de 60 mL pour l'analyse des métaux traces dissous et conditionnée avec 60 µL d'HNO_3 suprapur (Merck). Les échantillons sont ensuite irradiés aux UV dans les tubes en quartz pendant 2 h (Metrohm 705, 500W) pour dégrader la matière organique dissoute *(Louis et al., 2009a)*. L'autre partie du filtrat est stockée dans des flacons FEP 125 mL et conditionnée avec 125 µL NaN_3 1 M (NaN_3 suprapur, Aldrich) pour l'analyse de la spéciation des métaux dissous *(Louis et al., 2009b),* l'analyse de la spéciation n'a pas encore été réalisée dans le cadre de cette thèse, elle sera faite ultérieurement. Les flacons sont ensuite stockés à 4°C dans l'attente de leur analyse. Le filtre quant à lui est stocké dans les portes filtres pour la quantification des MES et pour l'analyse des métaux particulaires.

Lors de la filtration in-situ décrite précédemment (II-3.1.1.), une partie du filtrat est aussi stockée dans un flacon FEP 60 mL pour l'analyse des métaux traces dissous, puis conditionnée au laboratoire.

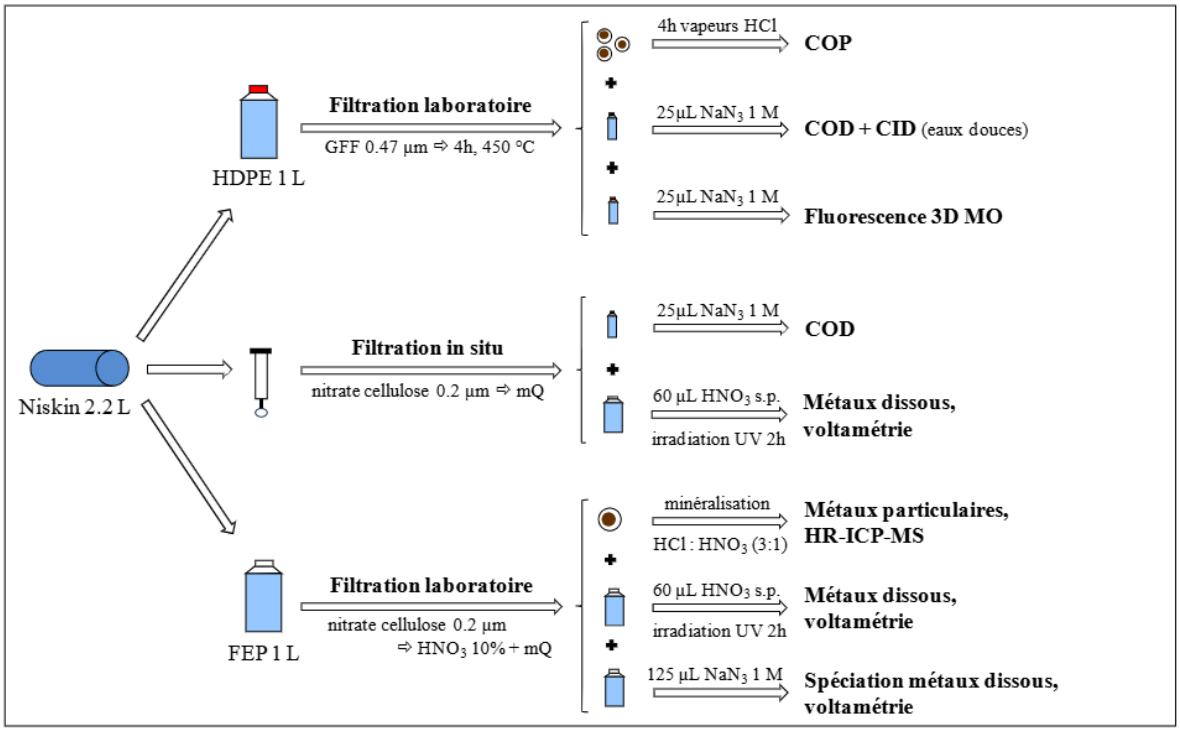


Figure II.11: Schéma bilan regroupant les étapes de préparation des échantillons aqueux.

II-3.2. Préparation des échantillons solides

II-3.2.1. Particules de temps sec

Après une décantation pendant 24 h des particules contenues dans les flacons HDPE de 10 L, la majeure partie de l'eau surnageante est siphonnée à l'aide d'une pompe. Le reste, ressemblant à une boue liquide, est transvasé dans des flacons HDPE de 150 mL, puis replacé 24 h à 4°C pour une décantation des particules. Une fois les particules décantées, le maximum de surnageant est alors pipeté à l'aide d'une micropipette et les flacons sont ensuite stockés au congélateur à -20°C. Après congélation les flacons sont placés au lyophilisateur pour déshydrater totalement les particules. Finalement, l'échantillon lyophilisé est homogénéisé et divisé en 2, une partie est stockée brute dans un flacon HDPE pour l'expérience de vitesse de chute (cf partie II-5) et l'autre est broyée à l'aide d'un mortier puis stockée dans un flacon HDPE jusqu'à son analyse.

II-3.2.2. Particules de temps de pluie et sédiments

Le traitement des échantillons est identique pour les laisses de crue et les sédiments. De retour au laboratoire une partie des échantillons est placée dans des flacons HDPE de 150 mL puis congelée à -20°C. L'autre partie est directement congelée dans le sachet zip de prélèvement pour des analyses complémentaires éventuelles. Après congélation les flacons HDPE sont placés au lyophilisateur. L'échantillon lyophilisé est homogénéisé et divisé en 2, une partie est stockée brute dans un flacon HDPE pour l'expérience de vitesse de chute (cf. partie II-5) et l'autre est tamisée à 2 mm et broyée à l'aide d'un mortier puis stockée dans un flacon HDPE jusqu'à son analyse.

II-4. Analyse des échantillons

II-4.1. Paramètres physico-chimiques in situ

Dans le but de suivre la dispersion des panaches en mer, une mesure de salinité est réalisée sur le terrain à l'aide d'une sonde HACH. Au moment du prélèvement dans les rivières et en mer, des mesures de salinité/conductivité et d'oxygène dissous (sonde à luminescence, HACH) sont effectuées. Après prélèvement des échantillons, des mesures de pH (électrolyte gel, HACH), salinité/conductivité et potentiel Redox (ORP/Redox à remplissage, HACH) sont réalisées.

II-4.2. Caractérisation de la fraction dissoute

II-4.2.1. Analyse des formes de carbone dissous

Le principe d'analyse du carbone repose sur une oxydation catalytique à haute température de l'échantillon, le dioxyde de carbone (CO_2) alors généré est entrainé par un flux continu d'O_2 dans le système pour être détecté par infrarouge (IR) *(Ammann et al., 2000 ; Callahan et al., 2004)*.

Pour analyser le COD, l'échantillon est d'abord prélevé et placé dans une cellule dans laquelle sont ajoutés 1.5% HCl 12 M dans le but d'éliminer le CID et le mélange est dégazé par flux d'O_2. L'échantillon est ensuite envoyé dans un four chauffé à 680°C pour oxyder le COD restant en présence d'un catalyseur de billes de platine et sous flux continu d'O_2. Le CO_2 alors

généré est entrainé par l'O_2 pour être quantifié au niveau du détecteur IR. L'aire du pic obtenu permet de déterminer la concentration en COD grâce à une droite d'étalonnage réalisée à partir d'hydrogénophtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$, 99.9%, Prolabo) préalablement établie. Cette dernière possède un domaine de linéarité allant de 0.5 à 50 mgC.L^{-1}, 3 à 5 mesures de chaque échantillon sont réalisées dans le but d'obtenir un écart type inférieur à 2%.

Pour analyser le CID, l'échantillon est prélevé puis placé dans une cellule contenant H_3PO_4 25% et dégazé par O_2. Le CID est alors dégradé par l'action de l'acide et le CO_2 dégagé est alors entrainé par le flux continu d'O_2 jusqu'à la cellule de détection IR pour quantification. L'aire du pic obtenu permet de déterminer la concentration en CID grâce à une droite d'étalonnage $NaHCO_3$/Na_2CO_3 préalablement établie et possédant un domaine de linéarité allant de 5 à 100 mgC.L^{-1}. Au minimum 3 mesures de chaque échantillon sont réalisées dans le but d'obtenir un écart type inférieur à 5%.

Les concentrations en COD et CID ont été quantifiées en tripliquas au laboratoire à l'aide d'un TOC-VCSH (Shimadzu) équipé d'un passeur d'échantillons ASI-5000A pour les liquides. A chaque utilisation de l'appareil, une gamme d'étalonnage est réalisée manuellement et analysée, un matériel de référence certifié (CRM, MISSIPPI-03, Canada) ainsi que des blancs permettent de valider la mesure par l'appareil.

II-4.2.2. Analyse de la fluorescence 3D de la matière organique dissoute

La spectroscopie de fluorescence peut être un excellent outil dans la détermination des origines de la matière organique dissoute. Elle permet de surveiller et de comprendre les transformations et l'évolution de la matière organique dissoute (MOD) dans les systèmes aquatiques *(Hudson et al., 2007)*. Le principe de cette méthode repose sur le fait que de nombreux composés en solution émettent de la lumière lorsqu'ils sont excités par des photons du domaine du visible ou du proche ultraviolet (phénomène d'absorption). Une fois excitée, ces molécules reviennent à leur état fondamental en émettant un photon d'énergie plus faible que du rayonnement d'excitation. La caractérisation d'une substance par fluorescence 3D se fait en établissant sa matrice d'excitation et d'émission de fluorescence de l'échantillon (MEEF) *(Coble, 1996 ; Luciani et al., 2008)*.

L'échantillon préalablement azidifié est introduit dans une cuve miroitée en quartz de 10 mm et placé dans l'appareil (HITACHI F-4500). La méthode consiste à balayer les longueurs d'ondes d'excitation de 200 à 480 nm, celles d'émission de 200 à 600 nm avec un pas de 5 nm

et ainsi à construire la MEEF. La méthode utilisée ici est dérivée de *Luciani et al.,(2008)*: vitesse de scan 30000 $nm.min^{-1}$, bande passante de 5 nm, réponse 0.04 s. La réponse obtenue est automatiquement corrigée des fluctuations de la lampe. Chaque échantillon est directement analysé brut et dilué par 2, et le set de données obtenu subit un traitement statistique PARAFAC pour « PARAllel FACtors analysis » développé au laboratoire sous MATLAB lors des thèses de *Xavier Luciani (2007)* et *Annaëlle Zhao (2011).* Ce traitement permet la séparation des différentes contributions spectrales contenues dans un échantillon. Après traitement de toutes les MEEF par le logiciel, celui-ci détermine les composants fluorescents permettant de représenter l'ensemble des variations mesurées, et ceux-ci sont comparés à la littérature.

II-4.2.3. Analyse des ions majeurs par chromatographie ionique

La chromatographie ionique consiste à séparer les ions dans un mélange par partage entre une phase mobile et une phase stationnaire. En fonction de la nature de la phase stationnaire (PS), du suppresseur et de la phase mobile (PM), des anions ou des cations sont séparés puis analysés.

L'analyse des anions F^-, Cl^- et SO_4^{2-}se réalise à l'aide d'une colonne dite anionique (AS9-HC, diamètre interne = 4 mm et L = 25 cm) contenant une PS à base de polymère fonctionnalisé par des sites ioniques. Cette dernière est composée de sites échangeurs d'anions fixés sur des billes de latex agglomérées au substrat par des interactions électrostatiques, il s'agit d'une résine pelliculaire. La PM est composée de Na_2CO_3 9 mM. Les cations tels que Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} ont été analysés à l'aide d'une colonne dite cationique (CS12-A, diamètre interne = 4 mm et L = 25 cm) contenant une PS composée de sites échangeurs de cations, la PM étant constituée d'acide méthane sulfonique 20 mM (CH_4SO_3).

Lors de la mise en route de l'appareil, la pression dans le système va entraîner la circulation de l'éluant au travers de la colonne. Les constituants de l'éluant vont se fixer sur les sites échangeurs de la colonne et au fur et à mesure que l'éluant parcourt la colonne, ces ions vont passer de sites échangeurs en sites échangeurs pour sortir de la colonne. Lors de l'injection d'un échantillon aqueux (boucle d'injection de 100 µL), les ions injectés vont prendre la place des ions adsorbés sur la PM et passer à leur tour de site échangeur en site échangeur. La rétention étant fonction de la charge de l'ion et de sa taille, les ions présents dans un échantillon sont séparés et sortent séquentiellement de la colonne.

En sortie de colonne les ions séparés passent sur un système de suppression. En effet, pour assurer une bonne séparation les éluants ayant des propriétés similaires à celles des analytes. L'utilisation d'un suppresseur est ainsi indispensable pour diminuer la conductivité de l'éluant et, conséquemment, diminuer le bruit de fond et augmenter la réponse des analytes. Enfin, l'étape de détection est assurée au moyen d'un conductimètre. L'analyse quantitative est assurée à l'aide de la réalisation d'une gamme d'étalonnage multi élémentaire. Les ions majeurs ont été quantifiés au laboratoire à l'aide d'un chromatographe Dionex DX-120 muni d'un passeur d'échantillon. Chaque analyse est réalisée en dupliquas et validée en utilisant un matériel de référence de concentration connue en ions (CRM, MISSIPPI-03, Canada) et des blancs.

II-4.2.4. Analyse des ETM dissous dans les eaux douces par HR-ICP-MS

Cette technique a permis de doser les ETM suivants: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V et Zn.

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Le principe de l'analyse en ICP-MS repose sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un détecteur mesurant le ratio masse/charge des ions. L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre grandes étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse puis détection.

L'échantillon est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur le transforme en un aérosol liquide, composé de microgouttelettes suspendues dans un gaz (argon). L'aérosol est chauffé entre 6000 et 10000°C, permettant l'atomisation puis l'ionisation de l'échantillon dans un plasma d'argon. L'application de champs magnétiques et électrostatiques va permettre le déplacement des ions formés et leur séparation en fonction de leur rapport masse sur charge, sélectionné en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. En entrée et en sortie du spectromètre de masse des fentes de largeur variables permettent de réaliser une ségrégation physique par classe de taille. Il existe trois largeurs de fente selon le souhait de travailler en haute, moyenne ou basse résolution. Dans l'étude présente une analyse en haute résolution est effectuée.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Le signal se traduit en sortie en nombre d'impulsions, une interface informatique assurant le

traitement des données. Pour quantifier les éléments, deux types d'étalonnage ont été employés dans cette étude. L'indium (In) est utilisé en tant que standard interne et permettra de corriger toute déviation de l'appareil. Ensuite une gamme d'étalonnage multi élémentaire acidifiée avec HNO_3 (65% suprapur, Merck), couvrant le domaine de variations des échantillons, est réalisée.

Dans la présente étude, 4.95 mL d'échantillon d'eau douce acidifié, contenus dans les flacons FEP 60 mL, sont placés dans un tube ICP avec 50 µL d'indium. Les analyses ont été réalisées en tripliquas sur une ICP-MS Haute Résolution (HR ICP-MS, Element 2, Thermo Finnigan, Bremen, Germany) de l'Institut Ruđer Bošković (RBI) en Croatie par le Dr. Dario Omanović. Les mesures sont validées grâce à l'analyse d'un matériel de référence certifié eau douce (SLRS-4, National Research Council Canada) et de blancs.

II-4.2.5. Analyse des ETM dissous dans les eaux de mer par voltamétrie

La voltamétrie appartient au domaine de l'électrochimie, c'est une méthode d'analyse par voie électrochimique de l'oxydation et de la réduction d'une solution. Cette technique est utilisée pour doser le Cu, Pb, Cd, Zn, Co et Ni.

La technique retenue pour la mesure du Cu, Pb, Cd et Zn dans les échantillons d'eau est la DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry). Le montage est constitué d'un système à 3 électrodes plongeant dans la solution à analyser (figure II.12): une électrode de référence (Ag/AgCl/KCl saturé), une électrode de travail (goutte pendante de mercure) et une électrode auxiliaire (platine). L'électrode de travail employée pour la mesure en redissolution est une microgoutte de mercure (SMDE: Static Mercury Drop Electrode). Avant toute mesure, il est nécessaire d'éliminer l'oxygène dissous de la solution à l'aide d'un bullage à l'azote de l'échantillon. En effet l'oxygène génère des interférences dues à sa réduction en H_2O_2 puis H_2O (respectivement à -0.05 V et -0.9 V).

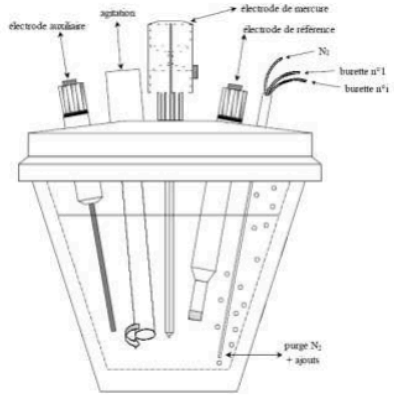


Figure II.12: Schéma d'une cellule pour l'analyse des métaux dissous en voltamétrie *(Garnier, 2004)*.

Deux grandes étapes vont constituer une analyse en DPASV: une étape de dépôt (pré-concentration) et une étape de mesure (redissolution). La première étape permet de pré-concentrer les espèces d'intérêts sur la goutte de mercure. Elle consiste à porter le couple électrode de travail-électrode de référence à un potentiel plus électronégatif que le potentiel standard du métal à analyser pendant une durée déterminée. A ce potentiel, le métal est réduit sur l'électrode de mercure puis amalgamé, suivant la réaction :

$$M^{n+} + n\ e^- + Hg \Leftrightarrow M^0(Hg)$$

Suivant la valeur du potentiel de dépôt appliqué, un ou plusieurs métaux pourront être analysés simultanément. De plus, la limite inférieure de potentiel, visualisée par un mur sur le voltamogramme, est définie par la formation d'H_2 et la limite supérieure par l'oxydation de Hg_0 en Hg^{2+}, ou Hg_2Cl_2 en présence de chlorures.

Après l'étape de dépôt un temps d'équilibre est indispensable pour que la distribution de la concentration en métal dans la goutte s'uniformise. Ce temps d'équilibre, de quelques secondes, se fait sans agitation.

L'étape de redissolution intervient ensuite, elle consiste généralement en un balayage des potentiels vers les valeurs positives. Quand le potentiel atteint un potentiel standard d'un couple métal amalgamé-métal ionique, le métal considéré est réoxydé, et un courant résultant de l'intensité de réoxydation est mesuré. L'intensité obtenue est proportionnelle à la concentration en métal dans la solution.

Pour la quantification de Cu, Cd, et Pb, la mesure se fait directement sur l'échantillon contenu dans le flacon FEP de 60 mL (pH 2). Ensuite, après ajout de tampon acétate (99.99% suprapur, Merck), la mesure de Zn est effectuée (pH~4). La présente méthode a été adaptée de celles existantes et les paramètres sont regroupés dans le tableau II.1 *(Louis et al., 2009a ; Omanović et al., 2006).*

	Cu, Pb, Cd	Zn	Co, Ni
Prétraitement	pH2 HNO_3 sp	250 µL NaAc sp 4M	2 mL Borate + 20 µL Nioxime
volume échantillon (mL)	20	20	18
potentiel de conditionnement (V)	-1.1	-1.1	-0.7
temps (s)	600	0	300
potentiel de dépôt (V)	-1.1	-1.2	-0.7
temps (s)	3	120	60
temps d'équilibre (s)	10	5	10
Analyse			
potentiel initial (V)	-0.75	-1.05	-0.7
potentiel final (V)	0	-0.75	-1.3

Tableau II.1: Paramètres de mesure des métaux dissous par voltamétrie.

La technique retenue pour la mesure du Co et Ni dans les échantillons d'eau est la DPAdCSV (Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry). Le principe de la méthode est le même que pour la DPASV sauf qu'il n'est pas possible de mesurer directement le Co et Ni en solution. En effet ces 2 métaux ne peuvent pas former d'amalgame avec le mercure. De ce fait, 20 µL de nioxime 10^{-2} M (1,2-Cyclohexanedione dioxime $C_6H_{10}N_2O_2$, Merck) sont ajoutés dans les 18 mL d'échantillon. Ce ligand complexe les ions Co^{2+} et Ni^{2+} et les complexes ainsi formés peuvent être adsorbés, et donc accumulés, à la surface de la goutte d'Hg soumis à un potentiel. 2 mL de solution de borate (acide borique 99.99% suprapur, Merck et hydroxyde de sodium 30% suprapur, FisherScientific) sont préalablement ajoutés afin de tamponner le milieu à un pH aux alentours de 9.2 *(Vega et Van Den Berg, 1997)*.

Les mesures ont été réalisées avec un potentiostat Autolab III (Metrohm/EcoChemie) contrôlé par le logiciel GPES 4.9 et couplé avec un système à 3 électrodes (663 VA Stand, Metrohm). La technique des ajouts dosés a été retenue pour doser les métaux dissous dans l'échantillon. Cette dernière permet d'effectuer des ajouts automatisés par des micro-burettes (Cavro XE 1000 Syringe Pumps) de solution(s) standard(s) de métaux et de réaliser après chaque ajout, une ou plusieurs analyse voltamétrique. L'intégralité de l'analyse a été automatisée, à l'aide de procédures programmées sous le logiciel GPES.

Les voltamogrammes obtenus ont ensuite été traités automatiquement en utilisant la dérivée seconde de chaque pic à l'aide le logiciel ECDSOFT *(Omanović et al., 2006)*. La déviation standard dans la quantification des métaux est inférieure à 5% et les analyse ont été validées en utilisant un standard certifié « Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals » (CASS5, NRC CNRC).

II-4.2.6. Analyse de l'Arsenic total dissous dans les eaux de mer par HG-AFS

L'analyse d'As total dissous a été réalisée par spectroscopie de fluorescence atomique couplée à la génération d'hydrures (HG-AFS). 200 µL d'échantillon sont injectés dans le système, élués avec de l'eau mQ à un débit de 0.5 $mL.min^{-1}$ et mélangés avec des solutions réductrices ($NaBH_4$/NaOH, 1/0.04%) et d'HCl 3 M. La réaction de production de l'hydrogène atomique et de réduction de l'arsenic en arsine (AsH_3, volatil) est instantanée:

$BH_4^- + 3H_2O + H^+ \Leftrightarrow H_3BO_3 + 8\ H^0$

$8\ H^0 + As^m \Leftrightarrow AsH_n + (4\text{-}1/2n)\ H_2$

Le mélange gaz/liquide est ensuite entrainé vers le module de séparateur gaz/liquide où un flux d'argon entraine l'arsine et le dihydrogène vers une membrane de séchage (Perma Pure) avant d'atteindre le module de détection. Le dihydrogène formé sert alors de carburant pour alimenter une flamme atomisant les atomes d'arsenic. Un système optique de lampe à cathode creuse, filtre optique et photomultiplicateur permet de mesurer l'intensité de fluorescence de résonance émise par les atomes d'arsenic en désexcitation. Cette méthode permet une analyse directe de la concentration d'As total dans des matrices salées, en absence significative d'interférences, en comparant à des mesures d'ICP-MS. La détection limite est à 0.1 $\mu g.L^{-1}$ avec un temps d'analyse de 90s. Les mesures ont été effectuées par Duc Huy Dang, doctorant au laboratoire PROTEE à l'aide d'un PSAnalytical, modèle Millenium system, couplé à un passeur d'échantillon Thermo. Les mesures sont validées grâce à l'analyse d'un matériel de référence certifié eau de mer (CASS 5, NRC CNRC) et de blancs.

II-4.3. Caractérisation de la fraction solide

II-4.3.1. Analyse des formes de carbone particulaire

Une quantité connue d'échantillon solide (filtre ou sédiment) est placée dans une barquette céramique, le carbone total particulaire (CTP) est déterminé par oxydation catalytique à haute température (900°C) sous flux continu d'O_2 suivi d'une détection IR du CO_2 produit *(Ammann et al., 2000 ; Callahan et al., 2004).* Pour les filtres GFF (cf. II-3.1.1.), il n'est pas possible de doser à la fois le carbone organique particulaire (COP) et le carbone inorganique particulaire (CIP) sur le même filtre. Par conséquent dans le cadre de cette étude, il a été choisi de ne doser que le COP, cependant il n'est pas possible de le quantifier directement. Pour cette raison, les filtres doivent tout d'abord être placés 4 h dans un dessiccateur contenant des vapeurs HCl concentré dans le but de dégrader le carbone inorganique *(Lorrain et al., 2003)*. Une fois ce temps écoulé le filtre est analysé de la même manière que le CTP des échantillons lyophilisés. Pour cette analyse, l'appareil est calibré avec du glucose (Analytical Reagent Grade, FisherScientific) avec une précision de 0.1 mgC.

Le CIP est déterminé après acidification d'une masse connue d'échantillon lyophilisé avec H_3PO_4 (Analytical reagent grade, 85%, FisherScientific) à 200°C également par détection IR du CO_2 dégagé. Le CTP a été déterminé au laboratoire sur un TOC-VCSH (Shimadzu), couplé à un module SSM-5000A. L'appareil est calibré en utilisant $NaHCO_3$/Na_2CO_3 (Shimadzu) avec une précision de 0.1 mgC. Avec la mesure du CTP et CIP il est possible d'obtenir le COP contenu dans les échantillons par simple différence entre CTP et CIP.

II-4.3.2. Analyse du mercure particulaire

La teneur en mercure total contenu dans les échantillons a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique de vapeur froide (CV-AAS) à 253,65 nm. Cette méthode utilise l'absorption d'énergie lors de l'excitation des atomes. Dans le cas du mercure, l'atome dans son état fondamental E0 est excité par une radiation d'énergie spécifique et passe à un niveau d'énergie supérieur E1, la mesure de l'absorbance du rayonnement d'excitation permettant la quantification du mercure.

Une masse connue d'échantillon lyophilisé est déposée dans une nacelle en nickel pré-calcinée. Un porte nacelle emmène l'échantillon dans un four chauffé à 650°C, le mercure est volatilisé sous sa forme Hg^0 et entrainé par l'O_2 qui circule en continu dans le système jusqu'à

un piège d'or où il va s'amalgamer. Le mercure ainsi accumulé est ensuite libéré par chauffage du piège à 900°C puis entrainé par le flux d'O_2 jusqu'à la cellule de détection où la mesure s'effectue par absorption à la longueur d'onde spécifique du mercure. Pour l'analyse d'ultra-traces, il est possible de piéger et donc de concentrer jusqu'à 10 prises d'essais. La quantification du mercure total a été réalisée au laboratoire à l'aide d'un analyseur de mercure AMA 254 (Altec). Pour valider les analyses, un échantillon certifié est analysé en début et fin d'expérience (MESS-3, CRM Canada).

II-4.3.3. Minéralisation acide

Dans le but de quantifier les éléments majeurs et traces dans les échantillons solides, une étape de minéralisation est nécessaire. Une minéralisation semi-totale par attaque acide (eau régale) a été retenue dans cette étude. Le principe de méthode consiste à placer une quantité connue d'échantillon dans un réacteur téflon en présence d'acides forts, dans le but de solubiliser les phases porteuses (oxydes, carbonates, sulfures, MO) retenant les éléments d'intérêt. Dans le cas présent, les phases porteuses argileuses ne sont pas dégradées.

Le protocole retenu après optimisation est le suivant. Une quantité connue d'échantillon (environ 100 mg pour les échantillons solides lyophilisés, un filtre nitrate de cellulose entier ou ½ filtre), sont placés dans des réacteurs téflon (PTFE 50 mL). L'attaque à l'eau régale consiste à ajouter 8 mL d'un mélange HCl:HNO_3 3V:1V (Trace metal grade, HCl 37%, HNO_3 70%, FisherScientific) dans le réacteur. Après dégazage, les réacteurs sont refermés puis disposés dans le rotor, lui-même placé dans le micro-onde. Le programme de minéralisation retenu après optimisation est le suivant : montée à 1200 W en 10 mn ; palier 40 mn à 1200 W ; descente à 0 W pendant 20 mn. Une fois le programme terminé, l'échantillon refroidi et dégazé est prélevé à l'aide d'une seringue et est filtré sur un filtre en ligne en acétate de cellulose (Sartorius, 0.2 µm) ayant subit le même protocole de nettoyage que ceux pour les filtrations in situ. Le filtrat est ensuite dilué à 100 mL dans une fiole jaugée complétée avec de l'eau mQ. Enfin le contenu de la fiole est transvasé dans un flacon HDPE 30 mL (préalablement nettoyé 24 h avec HNO_3 10%, puis rincé 3 fois à l'eau mQ) jusqu'à analyse. Un minéralisateur micro-onde (ANTON PAAR® Multiwave 3000, avec contrôle de pression et de température, équipé d'un rotor 48 tubes) a été employé au laboratoire pour digérer les échantillons. Pour valider la procédure de minéralisation, un sédiment certifié (PACS-2, NRC-CNRC) et un blanc subissent le même

protocole de traitement que les échantillons, systématiquement à chaque séquence de minéralisation.

II-4.3.4. Analyse des ETM particulaires dans les minéralisats par HR-ICP-MS

Pour l'analyse des ETM particulaires la même procédure analytique que pour l'analyse des ETM dissous dans les eaux de rivières (cf. II-4.2.4.) est utilisée. La plupart des échantillons minéralisés vont subir le même protocole de préparation que les eaux de rivières (4.95 mL d'échantillon + 50 µL In). Cependant pour certains échantillons, trop concentrés, des dilutions avec de l'eau mQ ont été réalisés avant analyse.

II-4.3.5. Analyse des éléments majeurs par FAAS

Cette technique a permis de doser les éléments majeurs suivants: Ca, K, Mg et Na. La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique avec les électrons des couches externes des atomes (transition électronique). Les énergies mises en jeu sont celles de la couche périphérique de l'atome et celle correspondant au premier état excité. Cette variation d'énergie est appelée énergie de résonance. Les éléments dosés passent sous un état d'atome libre dans un dispositif d'atomisation à haute température. Les atomes de l'élément à doser vont être capables d'absorber des rayonnements issus d'une source lumineuse (cathode creuse) spécifique de l'élément recherché. En fonction de la concentration de l'élément étudié, une plus ou moins grande partie du rayonnement de la lampe est absorbé. Au final une mesure d'absorbance est directement obtenue en sortie d'appareil. Une gamme d'étalonnage multi élémentaire acidifiée avec HCl-HNO_3 (Trace metal grade, FisherScientific), couvrant le domaine de variations des échantillons, est réalisée et permet de retrouver les concentrations en éléments dans l'échantillon analysé.

Dans la présente étude, les minéralisats sont analysés bruts ou dilués suivant leur concentration. Au laboratoire, les analyses ont été réalisées en tripliquas sur un spectromètre d'absorption atomique de flamme (FAAS, VARIAN SpectrAA 800). De plus les mesures sont validées grâce à l'analyse d'un matériel de référence certifié eau douce (MISSIPPI-03, Canada).

II-5. Expériences de vitesse de chute des particules dans l'eau de mer

L'étude bibliographique sur cette expérience est détaillée dans le chapitre 4 (cf. IV-2.1.). Dans le but d'étudier le devenir et la contamination des particules apportées par les émissaires en mer, une expérience a été développée au laboratoire couplant à la fois de la physique et de la chimie sur des particules. Le système est composé d'un tube plexiglas d'1 m de long et de 10 cm de diamètre, ouvert en haut et muni d'un robinet en bas pour collecter les échantillons (figure II.13). Les particules utilisées pour cette expérience vont être caractéristiques de celles qui arrivent en mer à Marseille. La laisse de crue prélevée dans l'Huveaune et le Jarret le 14/04/2011 (cf. II-2.2.1.) est utilisée pour simuler une crue des rivières qui se décharge en mer au niveau des plages du Prado (figure II.3). Pour étudier les particules rejetées en mer au niveau de la Calanque de Cortiou, des laisses de crue des émissaires 1 et 2 (représentative des rejets de la STEP, de l'Huveaune et du Jarret en crue) prélevées les 11/05/2009 et 14/04/2011 respectivement sont utilisées pour simuler un temps de pluie (cf. II-2.2.2.), et des particules de temps sec prélevées dans l'émissaire 2 (cf. II-2.2.1.) sont utilisées pour simuler un temps sec.



Figure II.13: Photographie du système employé dans l'étude de vitesse de chute des particules.

Grâce à ce système 2 expériences peuvent être lancées en parallèle. Les tubes sont tout d'abord rincés à HNO_3 10%, 3 fois à l'eau mQ puis à l'eau de mer, prélevée dans un endroit propre pour éviter toute contamination. Les tubes, d'une contenance de 7 L, sont ensuite remplis avec l'eau de mer et laissés à l'équilibre 24 h pour obtenir une température homogène (proche

de 20°C) sur toute la colonne d'eau. Le laboratoire étant climatisé, la température de l'eau reste la même tout le long de l'expérience. Pendant ce temps de conditionnement, 7 g des particules d'intérêt (toutes lyophilisées) sont pesées, puis placées 24 h dans une seringue avec 10 mL d'eau mQ pour les humidifier et éviter des particules « flottantes » en début d'expérience. Une fois les 24 h écoulée, la seringue est remplie d'eau de mer prélevée en tête de colonne, puis agitée et la totalité de son contenu est injectée en tête de colonne, le chronomètre est alors lancé pour 5 jours de prélèvements. La valeur de 1 $g.L^{-1}$ de particules a été choisie dans le but d'avoir assez de matière dans chaque fraction tout au long de l'expérience pour les analyses ultérieures. Des temps de prélèvements en bas de colonne ont été sélectionnés d'après une publication dans laquelle l'expérience durait 3h *(Dyer et al., 1996)*, et complétés par des temps plus longs de manière à aborder des vitesses de chutes plus petites (temps de sédimentation plus grands). Les temps suivant ont été retenus : 30 s, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1.1 h, 2 h et 3 h, 4 h, 8 h, 24 h, 5 j, les particules restant en suspension dans la colonne après le prélèvement à 5 j constituant une dernière fraction. Les 14 fractions sont prélevées dans des flacons HDPE de 500 mL préalablement lavés à HNO_3 10% et rincés 3 fois à l'eau mQ. Par conséquent, 500 mL sont collectés à chaque temps, correspondant à 7 cm de hauteur d'eau. Une partie des échantillons est filtrée sur filtre GFF (Whatman, 0.7 µm) pour analyse du COP et l'autre sur filtre nitrate de cellulose (Sartorius, 0.2 µm) pour analyse des ETM particulaires, des majeurs et du mercure. Le filtre nitrate de cellulose est ensuite découpé en 2 parties égales, la première est minéralisée pour l'analyse des ETM et des majeurs, et la seconde est utilisée pour l'analyse du mercure.

Du point de vue physique, la vitesse de chute d'une particule (w_S) est régie par la loi de Stokes *(Ela et Leckie, 2000 ; Johson et al., 1996 ; Mantovanelli et Ridd, 2006)*.

$$(Eq.1)\ w_s = \frac{2 \times g \times (\rho_s - \rho_w)}{9\ \mu} \times r^2$$

Avec w_S = vitesse de chute en $m.s^{-1}$, g = pesanteur en $m.s^{-2}$, ρ_S et ρ_w= la densité du solide et de l'eau respectivement, µ = viscosité dynamique du fluide en $kg.m^{-1}.s^{-1}$ et r = rayon de la particule en m.

Dans le cas présent la densité du quartz est choisie pour la densité du solide (ρ_s = 2650 $kg.m^{-3}$) et la viscosité dynamique du fluide est celle de l'eau de mer ($1.07.10^{-3}$ $kg.m^{-1}.s^{-1}$). Connaissant

la hauteur de la colonne d'eau, qui change après chaque prélèvement, et le temps de sédimentation des particules (chronomètre), il est possible de calculer une vitesse de chute d'après l'équation 2:

$$(Eq.2)\ w_s = \frac{H_{wc}}{t_s}$$

Avec H_{WC} = hauteur de la colonne d'eau en m et t_S = temps de sédimentation en s.
Les particules qui sont collectées en bas de colonne sont d'une part celles qui ont sédimenté, d'autre part celles qui sont toujours en suspension dans la hauteur d'eau échantillonnée. De ce fait, une hauteur moyenne de la colonne d'eau, où les particules sont supposées être, est calculée d'après l'équation 3.

$$(Eq.3)\ Ha_{i\to i+1} = \frac{H_{max} \times \left(1 - \frac{\mathrm{i}}{14}\right) + H_{max} \times \left(1 - \frac{\mathrm{i}+1}{14}\right)}{2}$$

$$= \frac{H_{max} \times (28 - 2i - 1)}{28}$$

Avec H_a = hauteur moyenne de la colonne d'eau en m et H_{max} = hauteur maximale de la colonne d'eau en m.
Une hauteur pondérée est ensuite exprimée en prenant en compte le temps de transit des particules dans la zone de prélèvement (équation 4).

$$(Eq.4)\ \mathrm{Hw}_{0\to\mathrm{i}+1} = \sum_{j=0}^{i} \frac{(t_{j+1} - t_j) \times \mathrm{Ha}_{\mathrm{j}\to\mathrm{j}+1}}{t_{i+1}}$$

$$= \sum_{j=0}^{i} \frac{(t_{j+1} - t_j) \times H_{max} \times (28 - 2i - 1)}{t_{i+1} \times 28}$$

Avec H_w = hauteur pondérée en m.

Il est alors possible de transformer l'équation 2 pour obtenir l'équation 5 et la vitesse de chute est calculée en divisant la hauteur pondérée par le temps de transit moyen des particules dans la zone de prélèvement.

$$(Eq.5) \quad w_s = \frac{Hw_{0\rightarrow i+1}}{\left(\frac{t_{i+1} + t_i}{2}\right)}$$

Enfin, la loi de Stokes de l'équation 1 est reformulée et le diamètre moyen des particules variant de > 276 à < 0.78 µm peut ainsi être calculé pour une vitesse de chute donnée.

$$(Eq.6) \quad Ø = 2 \times \sqrt{\frac{w_s \times 9 \times \mu}{2 \times g \times (\rho_s - \rho_w)}}$$

Avec Ø = diamètre moyen en m.

II-6. Expériences de simulation de remobilisation des ETM en laboratoire

II-6.1. Simulation dans un gradient de salinité

Dans le but de comprendre et de comparer les mécanismes contrôlant la dynamique des ETM en zone côtière lors d'apports d'eaux d'émissaires en mer par temps sec et par temps de pluie, des expériences de remobilisation simulées en laboratoire recréant un gradient de salinité ont été mises en œuvre.

Une première expérience a été réalisée le lendemain de la mission de prélèvements en mer du 28/06/2010 (temps sec) et a permis de comparer les prélèvements de terrain aux échantillons créés en laboratoire. Pour cela, 10 L d'échantillon composite non filtré (cf. II-2.1.3.) ont été utilisés pour représenter le end-member eau douce de temps sec. 4 L d'eau de mer à la station end-member (2 km au large des Calanques de Cortiou et à 4 m de profondeur) ont aussi été échantillonnés. L'eau de mer a été filtrée selon le protocole utilisé pour l'analyse des métaux dissous (II-3.1.2.). Ces 2 end-members ont ensuite été mélangés dans des flacons FEP 1L pour recréer le gradient de salinité aux salinités suivantes : 1, 2.5, 5, 10 et 25 (figure II.14). Les

faibles salinités, difficiles à échantillonner sur le terrain, ont été ciblées dans le but d'étudier les processus dès le début du mélange. Une fois les mélanges réalisés, le chronomètre est lancé et les flacons sont positionnés sur un système d'agitation par retournement (Reax 20, Heildolph, 6 rpm). Un aliquote d'échantillon (environ 60 mL) est ensuite prélevé à l'aide d'une seringue à 15 min, 1 h et 6 h de temps de contact puis filtré sur filtre en ligne acétate de cellulose. Le filtrat est aussitôt conditionné, d'une part dans un flacon FEP 60 mL et acidifié avec 60 µL HNO_3 suprapur (Merck) pour l'analyse des ETM dissous, et d'autre part dans un tube en verre 24 mL dans lequel sont ajoutés 25 µL NaN_3 1 M pour l'analyse du COD. En fin de manipulation, la salinité a été contrôlée à l'aide de la sonde HACH.

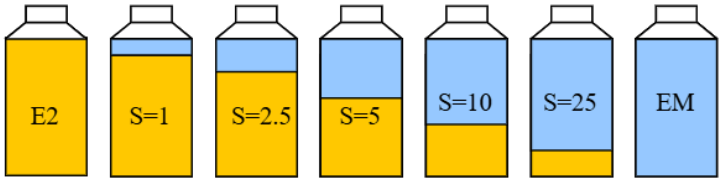


Figure II.14: Schéma du principe de l'expérience de remobilisation par temps sec.

Une seconde expérience a été réalisée pour simuler une cinétique de mélange par temps de pluie. Cette dernière a été mise en œuvre préalablement aux prélèvements de terrain en pluie. Comme il n'est pas envisageable de descendre dans les émissaires par temps de pluie pour échantillonner de l'eau, un prélèvement d'eau composite des émissaires par temps sec a été réalisé de la même manière que pour la première expérience. Au cours d'une crue, les plus fortes teneurs en MES mesurées dans les émissaires étaient de l'ordre de 800 $mg.L^{-1}$. Disposant de laisse de crue lyophilisée et tamisée à 2 mm provenant de l'émissaire 2 (14/04/2011), l'eau des émissaires a donc été concentrée en particules au laboratoire, de manière à obtenir une teneur en MES de l'ordre de celle d'une crue. Cet échantillon artificiel, équilibré pendant 24 h, est considéré comme étant le end-member eau douce par temps de pluie. De l'eau de mer a aussi été prélevée au même endroit que précédemment pour le end-member eau de mer. Ce dernier a ensuite été mélangé avec l'eau de mer dans des flacons FEP 1 L pour couvrir la gamme de salinité suivante : 1, 2.5, 5, 10, 20 et 30. Puisqu'il s'agit d'une dilution, la concentration en MES varie donc linéairement avec la salinité. Le même protocole de prélèvement, filtration et conditionnement que précédemment est employé. Au cours d'une crue le panache en mer est plus étendu, et donc le temps de séjour des particules dans la colonne d'eau pourrait être

significativement plus important, de ce fait un temps de contact supplémentaire de 24 h a été ajouté dans cette expérience.

II-6.2. Simulation dans l'eau de mer

L'expérience de vitesse de chute détaillée en partie II-5 ne prend pas en compte la fraction dissoute, potentiellement contaminée en métaux issus du relargage des particules sous l'action de l'eau de mer. Dans le but de quantifier cet éventuel relargage, une expérience de remise en suspension des particules utilisées dans l'expérience de vitesse de chute a été mise en œuvre dans de l'eau de mer.

Pour conserver le même ratio (MES = 1 $g.L^{-1}$) que l'expérience, 500 mg des 4 laisses de crues (lyophilisées et tamisées à 2 mm) et des particules de temps sec collectées dans l'émissaire 2 (lyophilisées) ont été placés dans 5 flacons FEP (500 mL) et complétés à 500 mL avec de l'eau de mer non filtrée prélevée au même endroit que pour l'expérience de vitesse de chute. Une fois les mélanges réalisés, le chronomètre est lancé et les flacons sont positionnés sur le système d'agitation (Reax 20, Heildolph, 6 rpm). Les mêmes protocoles de prélèvement et de conditionnement que pour les expériences de remobilisation dans le gradient de salinité (II-6.1.) sont appliqués avec des temps de contact de 15 min, 1 h, 6 h, 24 h et 5 jours. Le point de temps de contact de 5 jours a été étudié pour avoir une comparaison avec le point à 5 jours de l'expérience de vitesse de chute.

CHAPITRE III :

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS PAR TEMPS SEC

III-1. Préambule

Dans le cadre des travaux de cette thèse, l'étude des apports de l'agglomération Marseillaise au milieu marin a été mise en œuvre par le laboratoire. Comme il l'a été explicité auparavant, suivant les conditions météorologiques (temps sec *vs.* crue) la composition des eaux des rivières et donc des rejets dans le milieu côtier va être différente. L'objet de cette partie sera de caractériser les apports des rivières et des émissaires à la mer par temps sec. Dans cette optique, 6 campagnes de prélèvements d'eau avec des conditions météorologiques de temps sec différentes ont été réalisées dans les rivières, les émissaires et le long d'un transect caractérisé par un gradient de salinité de la côte vers le large.

Dans le but de bien comprendre la dynamique des ETM, ainsi que les mécanismes opérant dans le gradient de salinité, une expérience de remobilisation en laboratoire a été développée simulant le mélange eau douce - eau de mer à la Calanque de Cortiou. Une fois ces mécanismes connus, un monitoring des eaux des émissaires a eu lieu ayant pour objectif d'étudier la fluctuation des rejets de la STEP Marseillaise sur une journée.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication scientifique parue dans la revue « Marine Pollution Bulletin » en décembre 2012.

Dans un souci d'homogénéité et de clarté du manuscrit, la numérotation des parties des publications a été réorganisée de façon à suivre l'évolution du manuscrit. De même les références bibliographiques sont toutes regroupées dans la partie bibliographie en fin de manuscrit. Enfin, des données complémentaires ont été ajoutées à la fin du document pour préciser certains aspects n'ayant pu être intégrés à la publication pour des raisons évidentes de taille du document.

III-2. Transfert et dynamique des contaminants métalliques par temps sec, article paru dans la revue « Marine Pollution Bulletin »

Marine Pollution Bulletin. Vol.69 (1-2), pp. 137-149.

Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area

B. Oursel[1], C. Garnier[1,*], G. Durrieu[1], S. Mounier[1], D. Omanović[2], Y. Lucas[1]

[1] Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France
[2] Ruđer Bošković Institute, Center for Marine and Environmental Research, PO Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

*Corresponding author. Tel.: +33 494142099; fax: +33 494142168; E-mail address: cgarnier@univ-tln.fr (C. Garnier)

Abstract

Quantification and characterization of chronic inputs of trace metals and organic carbon in a coastal Mediterranean area (the Marseille city) during dry-season was carried out. The 625 km^2 watershed includes two small coastal rivers whose waters are mixed with treated waste-water (TWW) just before the outlet to the sea. Dissolved and particulate Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Ni and organic carbon concentrations in rivers were comparable to other Mediterranean coastal areas, whereas at the outlet 2- to 18-fold higher concentrations denote the impact of the TWW. A non-conservative behavior observed for most of the studied metals in the mixing zone was validated by the remobilization experiment performed in the laboratory. Results showed that sorption/desorption processes can occur with low kinetics in respect to the mixing time in the plume, indicating non-equilibrium of dissolved/particulate metal distribution. Thus, a sample filtration immediately after the sampling is strictly required.

Keywords: TWW; urban rivers; metal contamination; coastal zone; dry period

III-2.1. Introduction

Progressive anthropization of coastal areas over the world results in changes in the biology and chemistry of the coastal seawaters, which can drastically alter their ecological and biological dynamics. Coastal inputs of anthropogenic nutrients and contaminants by rivers were proven to play a key role in these changes. Trace metals are of concern because of their potential for long-term accumulation in soils and sediments. Trace metals are natural constituents of crustal materials and can enter into aquatic system through erosion processes *(Di Leonardo et al., 2009 ; Rocha et al., 2011 ; Weber et al., 2009).* Some metals are essential to biota, but all have the potential to be biologically toxic if their concentrations exceed certain levels. Anthropogenic inputs of trace metals to the aquatic compartment often exceed the contributions from natural sources, especially where population density is high. These anthropogenic inputs are mainly due to leaching of impervious urban surfaces (roads, carparks, roofs) and soil surfaces by runoff and to sewage overflow from sanitary sewer system during high rainfall events; locally treated wastewater (TWW) discharge and industrial effluents can also be of importance *(Bay et al., 2003 ; Bothner et al., 2002 ; Gonzalez et al., 1999 ; Matthai et al., 2002 ; Nicolau et al., 2012)*. Wastewater treatment plants have been designed to remove nutrients from wastewaters, but it is also known that large amounts of potentially toxic elements such as metals end up in wastewater. Until recently the concentrations of trace metals in the effluents from the waste water treatment plants (WWTP) were not routinely tested because of high monitoring costs *(Busetti et al., 2005).*

The behaviour of trace metals discharging in the coastal zone from a freshwater input depends on the properties of their species and the time of mixing. The difference of physico–chemical conditions in river and seawater can cause a redistribution of metals between solution and suspended particulate matter (SPM). Mobilization of dissolved metals from solid phase is indeed the subject of considerable interest and numerous field data confirm the significance of metal release from river SPM in the salinity gradient *(Kraepiel et al., 1997)*. During mixing of fresh and salty waters, the partitioning of metallic species between solution and SPM is controlled by two major processes : the removal of metals by flocculation of Humic and Fulvic acids-metals complexes and the desorption of metals from river particles or from resuspended sediment *(Roux et al., 1998 ; Wang et Liu, 2003)*. Trace metals behaviour varies according to the metals and to estuaries. Conservative behaviour was reported for Cu in the Rhône estuary

(Dai et al., 1995 ; Elbaz-Poulichet et al., 1996), in the Gironde estuary *(Kraepiel et al., 1997)* and in the Loire estuary *(Waeles et al., 2009)*. In the same manner conservative behaviour has been reported for Zn in the Scheldt estuary *(Zwolsman et al., 1997)* and Pb in the Gironde estuary *(Kraepiel et al., 1997)*. Contrastingly, Cu release into solution was shown in the Changjiang estuary *(Wang and Liu, 2003)*, in the San Francisco Bay estuary *(Sañudo-Wilhelmy et al., 1996)* and in the Penze estuary *(Waeles et al., 2008b)*. Cd also showed non-conservative behaviour in various estuaries (e.g. *Elbaz-Poulichet and Martin, 1987 ; Waeles et al., 2009*). The morphological characteristics of the river or estuary's watershed as climate (e.g. rain frequency and intensity), catchment area hydrology, geology and land use drive the estuarine circulations. These water circulations in turn directly impact the flushing time of waters, the particle concentration and residence time, which are among the most important factors controlling metal reactivity in estuaries *(Elbaz-Poulichet, 2005)*. Additional parameters such as the redox conditions *(Zwolsman et al., 1997)* or the presence of organic matter *(Louis et al., 2009a)* have also been described as important factors controlling the fate of metals in estuaries.

In aquatic systems the dissolved organic matter (DOM) plays a major role in metals speciation, affecting their bioavailability and toxicity towards micro- and macro-organisms *(Bruland et Lohan, 2003)*. Amongst possible DOM sources, the WWTPs effluents bring a high quantity of dissolved and particulate carbon forms in rivers or estuaries, influencing significantly the metals speciation, which implies a need for DOM characterization (e.g. *Buzier et al., 2011 ; Pernet-Coudrier et al., 2008*).

Only few studies dealt with the Mediterranean area despite its fast anthropization due to the present-day heliotropism from Northern Europe and despite its climate specificities. Among all the possible sources of marine pollutions, large coastal cities are one of the most worrying, especially in the Mediterranean Sea. The typical example is Marseille, the largest Mediterranean French city with over 1.7 million inhabitants. Two small rivers, Huveaune and Jarret, run through the agglomeration and join before their outcome to the sea (Fig.1). Despite their low flow, they can have a high local ecological impact. Some studies have been performed on the dynamics of elements in Mediterranean estuaries of large or small rivers *(Elbaz-Poulichet et al., 1996 ; Ollivier et al., 2011 ; Shiller, 1997 ; Waeles et al., 2008b)*, but a system such as Marseille is not common. The originality of this system is that the river waters are mixed with the city WWTPs effluents then rapidly discharged into the open sea, without passing through an estuary, so that the WWTPs contribution to the water characteristics at the outlet is

probably predominant during baseflow periods. These inputs have a certain impact on the local coastal ecosystems, however at a high number of such anthropized sources along the coast is likely to impact the whole Mediterranean Sea.

In this context, the aims of the present study were (1) to quantify and characterize carbon and trace metals input to the sea during dry periods by the Marseille urban area, (2) to identify the specific contribution of the WWTP and (3) to understand the transfer mechanisms that operate in the mixing zone.

III-2.2. Material and methods

III-2.2.1. Study site

The climate of the studied area is typically Mediterranean, with wet temperate winters and dry, hot summers. The average annual rainfall is 551 mm. Rainfall is strongly seasonal since more than 75% of the rains occur between September and January. Rains are frequently of high intensity, promoting high rates of terrestrial runoff, and can occur after long, dry periods which allow contaminants accumulation in the watershed surfaces. Another rainfall period occurs in spring between March and May, during which rainfalls can be of larger duration and lower intensity. Long dry periods (less than 30 mm of rain per month) occur from January to March and from May to September. As in most of the Mediterranean area, the spatial and seasonal variability of rainfall follows a complex pattern, with wide and unpredictable rainfall fluctuations from a year to another *(Martínez-Casasnovas et al., 2002)*.

The Huveaune River extends over 48.4 km long and runs through a watershed with an area of 523 km² which consists in karstic formation (60%) and detrital sediments. Land-use in the downstream part of the watershed is urban and industrial. The Jarret extends over 21 km with a 102 km² watershed mainly urban and industrial. These two rivers merge in Marseille. Resulting river water is mixed with the effluent water coming from the Marseille City WWTPs and then channelled to the sea at the Calanque of Cortiou (Fig. III.1). This treatment plant, one of the largest in Europe (1.7 million inhabitants eq.), uses both physical and biological treatment processes. At the Calanque of Cortiou, the freshwater-seawater mixing occurs directly at the surface of the sea and presents rapid mixing time.

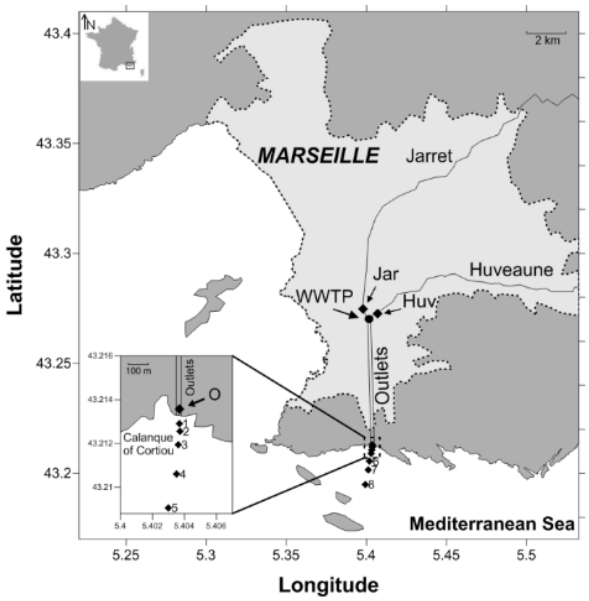


Figure III.1: Map of the studied site: the dotted area represents the urbanized zone of Marseille, (inset) position of the sampling sites, in the vicinity of the effluent outlets. Sampling points: O: outlet; Jar: Jarret River; Huv: Huveaune River; 1 to 8: surface sampling points at sea.

The Huveaune base flow ranges from 1 to 5 $m^3 s^{-1}$ (1.7 $m^3 s^{-1}$ on average), the Jarret one from 0.5 to 3 (0.8 $m^3 s^{-1}$ on average), the WWTPs effluent ranges from 0.4 to 3.8 $m^3 s^{-1}$ (3.0 $m^3 s^{-1}$on average), so half of the flow at the outlet is due to the WWTP discharge.

III-2.2.2. Sampling

All bottles (FEP and HPED, from Nalgene) used throughout the whole sampling and conditioning were previously cleaned with nitric acid 10% prepared from HNO_3 70% Analytical reagent grade (Fisher Scientific), rinsed with milliQ water (Millipore 18.2 MΩ), filled with milliQ water and acidified at 0.1% with s.p. HNO_3 (Merck) until use.

Five sampling campaigns (16/02/2010, 18/03/2010, 26/04/2010, 28/06/2010, 22/03/2011) were conducted during dry periods but in contrasted conditions with regard to season, wind and wave. A sixth campaign realized on 18/04/2012 allowed identification of abnormal event characterized by very high DOC and metal concentrations, and will be discussed separately in the text. For tributaries, 15 (Huveaune, Jarret) and 25 (Outlet) additional samples were collected at various dates in between these campaigns to better take in account inputs variability and so evaluate more accurately their contribution to the average flux of elements to the coastal zone.

The sampling locations (Fig. III.1, inset) were selected to cover the whole freshwater–seawater mixing zone. Eight profiles of salinity, temperature and dissolved O_2 were realized along a north-south transect from the outlet to over 2 km offshore with a HACH LANGE multi-probes calibrated before each campaign.

Surface samples were collected in Huveaune and Jarret rivers upstream of their confluence, while resulting water from rivers and WWTP was collected just upstream of the outlet (continental end-member). Along transect at the sea, 4 samples were taken at ≈5 m from the outlet (surface, 0.5, 1.5 and 2.5 m in depth), 2 samples at 2 km offshore (surface and 4 m in depth, this latter defining the marine end-member), and 6 surface samples between these two limits. Considering the high salinity stratification of the plume, sampling was performed using a 2.2 L horizontal sampler (Wildco) that allowed a 10-cm thick water layer resolution. Samples were partitioned in 1 L FEP bottles for metal analysis and 1 L HDPE bottles for organic matter (OM) analysis. After sampling, bottles were stored in cooler, brought back to the laboratory and immediately filtered. Additionally, during the two last campaigns, at each sampling site an aliquot was also immediately filtered on board.

III-2.2.3. Sample filtration, conditioning and treatment

Samples for DOC/POC analyses were filtered through 25 mm glass filters (Whatman GFF, 0.7 µm). Particulate organic carbon (POC) was quantified from these filters. The dissolved fraction was preserved with 25 µL 1 M NaN_3 (NaN_3 > 99%, Aldrich) and stored at 4°C in 24 mL glass tubes (Wheaton, equipped with Teflon/silicone septum) prior to analysis of dissolved organic carbon (DOC). All tubes, filters and glass filtering systems (Wheaton) were previously cleaned with 10% HNO_3, milliQ rinsed and 4 h calcinated at 450°C.

Samples stored in 1 L FEP bottle for dissolved/particulate metal analyses were filtered through 47 mm cellulose nitrate filters (Sartorius, 0.45 µm). Filters were dissolved by microwave digestion (AntonPaar Multiwave 3000) in aqua regia (trace metal grade acids, Fisher Scientific) for further analysis of metals from the particulate fraction, following a procedure previously validated *(Tessier et al., 2011)*. The filtrate (dissolved fraction) was stored in 60mL FEP bottles, acidified with 60 µL HNO_3 (supra pure 65%, Merck) and digested 2 h under UV-irradiation (Metrohm 705, 500 W) for further analysis of total dissolved metal concentrations *(Louis et al., 2009a)*.

Onboard filtration was achieved using 0.2 µm in-line syringe cellulose nitrate filters (Sartorius). Filtrates were stored in 60 mL FEP bottles for dissolved metal analysis and in 24 mL glass tube for DOC analysis. Similar conditioning protocols were applied as for lab-filtrated samples.

III-2.2.4. Remobilization experiment

For a better understanding of the mechanisms which operate in the salinity gradient, a remobilization experiment designed to simulate mixing of outlet effluent with seawater was performed in the laboratory. A 10 L composite outlet water was sampled on the 28 June 2010 campaign by collecting ten times 1 L during ~ 15 mn, in order to obtain a more representative outlet sample. Filtered marine end-member water was mixed in 1 L FEP bottles with the unfiltered outlet water to cover a range of salinity: 1, 2.5, 5, 10 and 25. The 1 L FEP bottles were placed on an agitation system (Reax 20, Heildolph) and aliquots were sampled at 15 min, 1 and 6 h of mixing time using pre-cleaned syringe, then filtered through pre-cleaned 0.22 µm on-line filters (Sartorius). Filtrates were stored and analyze for DOC and dissolved trace metals as explained below.

III-2.2.5. Day monitoring of the outlet waters

A day monitoring of the outlet effluent was performed from 21/03/2011 21h to 22/03/2011 21h, using an automatic sampler (mobile refrigerated automatic sampler, Hydreka) installed in the outlet, upstream the mixing of TWW with rivers waters, thanks to the logistic of the SERAM company. 24 1-L composite samples were collected by sampling 100 ml of water sampled every 6 mn during 1h. The samples were then treated in lab using the protocol described previously.

III-2.2.6. Carbon analysis

POC contents were determined on filter using a TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu), coupled with a SSM-5000A module. GFF filters were dried to constant weight at 60°C, and then exposed to HCl fumes for 4 h to remove all the inorganic carbon *(Ammann et al., 2000 ; Callahan et al., 2004 ; Lorrain et al., 2003)*. The organic carbon content was determined using the high-temperature (900°C) catalytic oxidation method with CO_2 IR detection, calibrated using glucose (Analytical reagent grade, Fisher Scientific) with an accuracy of 0.1 mgC.

DOC and DIC concentrations were determined using the same TOC-V_{CSH} analyzer, calibrated using hydrogenophtalate (Shimadzu) and $NaHCO_3/Na_2CO_3$ standard solutions respectively, with an accuracy of 0.02 mgC L^{-1} *(Louis et al., 2009a)*. DOC and DIC analysis were validated using certified reference material (MISSIPPI-03, Canada); obtained values remained within the certified limits.

III-2.2.7. Major elements and trace metals analysis

III-2.2.7.1. Dissolved trace metals in salt samples

Total dissolved metal (Cd, Cu, Pb and Zn) concentrations were determined by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). Measurements were carried out with an AutolabIII (EcoChemie) potentiostat controlled by GPES 4.9 software (EcoChemie) coupled with a three-electrode cell (663 VA Stand, Metrohm) (Louis et al., 2009): Ag|AgCl|KCl 3M electrode as reference, Pt wire as auxiliary and static mercury drop (SMDE) as working electrode. Parameters of the DPASV procedures were adapted from *Omanović et al, (2006)* and *Jean et al. (2012)*. Total dissolved Co and Ni were determined only for the samples of the last 3 campaigns by Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (DPAdCSV) with the same instrument using a procedure adapted from *(Vega et Van Den Berg, 1997)*. Trace metal determinations were performed using a fully automatic standard addition method using Cavro XE 1000 Syringe Pumps and the obtained voltamogramms were treated (2nd derivative) using ECDSOFT software *(Omanović et al., 2006)*. Standard deviation on measured metal concentrations remained below 5%.

Analysis were validated using certified “Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals” - CASS5 (NRC CNRC). All metal determinations remained within the certified limits.

III-2.2.7.2. Major ions in freshwater samples

Major ions were analysed by ionic chromatography (Dionex, DX-120): F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+}. Anionic and cationic columns were loaded with quaternary ammonium (AS9-HC) or carboxylate-functinonalized (CS12-A) groups, respectively. Anionic and cationic eluents were 9 mM Na_2CO_3 and 20 mM CH_4SO_3, respectively. In both cases the flow rate was 1 mL min^{-1}, and separated ions were quantified by conductimetry. Analyses were validated in "River Water Reference Material" (MISSIPPI-03, Environment Canada).

III-2.2.7.3. Trace dissolved metals in freshwater samples and particulate metals

The particulate metals were quantified from acid-digested filters by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR ICP-MS Element 2, Thermo Finnigan). The instrument was calibrated using standard solutions and an In internal standard was added in samples *(Lenoble et al., 2013)*. Quality control of HR ICP-MS measurements was checked by the determination of elements concentration on Certified Reference Material (SLRS-4 river water, PACS-2 sediment, National Research Council Canada). All results presented good agreement with the certified data. Trace metal concentrations in freshwater samples were analysed following the same procedure.

In the following, concentration and content terms refer to mass/mol per volume unit (e.g. mg L^{-1}) and mass/mol per mass unit (e.g. mg g^{-1}), respectively.

III-2.3. Results and Discussion

III-2.3.1. Dynamics of elements in the mixing zone

Table III.1 gives averages and ranges of variation of the measured parameters in the Huveaune and Jarret rivers, at the outlet and in the seawater end-member compared to the world average in rivers *(Gaillardet et al., 2003)* and to values observed in the Eygoutier River, a small coastal river of the same geographic area *(Nicolau et al., 2012)*.

III-2.3.1.1. Salinity, dissolved oxygen and SPM

The dispersion of freshwater in seawater in dry weather conditions can be tracked by salinity (Fig. III.2). The sea salinity near Marseille is around 38.2. The rivers/effluents outlet salinity, lower than 0.5, will be considered as null. The freshwater plume thickness decreased from 4 to 1 m along the first 400 m of the transect and then remained lower than 1 m until 1000 m.

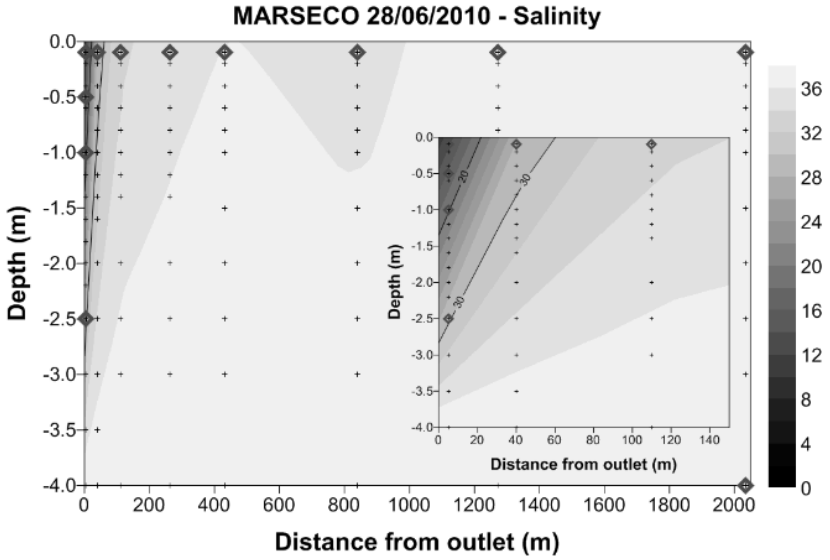


Figure III.2: Variation of the salinity along the plume recorded the 28th June 2010**.**

In rivers, dissolved oxygen (%) varied from 98 to 104.2% for Huveaune and from 83.6 to 94.3% for Jarret, values similar to other Mediterranean rivers. In outlet discharge water, dissolved oxygen varied from 69.5 to 82.2%. The decrease of dissolved oxygen in outlet waters was due to high DOC/POC concentrations in the TWW, which stimulated the oxygen-consuming biologic activity. In the plume dissolved oxygen increased and closely followed the salinity variation because of dilution with seawater whose oxygen saturation is close to 100% *(Zwolsman et al., 1997)*.

In Huveaune water the Suspended Particulate Matter (SPM) varied from 2.1 to 21 mg L^{-1} and in Jarret water from 4.6 to 30 mg L^{-1} (Table III.1). These values could be compared to other Mediterranean rivers like the Rhône (close to 6 mg L^{-1} *(Ollivier et al., 2011)*) and the Eygoutier (13±3.7 mg L^{-1}) in similar conditions. At the outlet, the SPM was higher (between 9.8 and 83 mg L^{-1}) due to the TWW that contains a high quantity of particles. Along the salinity gradient the SPM was conservative with salinity and decreased until 4.5 mg L^{-1} in the seawater end-member, value typical of the north-east Mediterranean Sea *(Chronis et al., 2000)*. These results indicate that no significant sedimentation processes occurred at the beginning part of the plume, which means that particles were low-weighted, such as organic matter (OM), or small-sized, such as oxide or clay particles. This suggests that, during dry conditions, no significant sedimentation occurs and that most of the metal and OM inputs from the Marseille urban area remain suspended in seawater.

III-2.3.1.2. Organic matter

DOC and POC variations as a function of salinity are given in Fig. III.3. Throughout the campaigns, DOC concentration varied from 1 to 1.8 mgC L^{-1} in Huveaune and from 1.1 to 2.9 mgC L^{-1} in Jarret (Table III.1). These values are in the range of the ones observed in the Eygoutier River (4.1±3.5 mgC L^{-1}) and in the Rhône River (1.7 mgC L^{-1}, *(Dai et al., 1995)*). At the outlet the DOC fluctuated from 4 to 10 mgC L^{-1}, (6.2 mgC L^{-1} in average), these high values being explained by DOC concentrations in TWW higher than 40 mgC L^{-1} as observed by *Drewes et Jeckel (1998)*. In the mixing zone, the DOC concentration progressively decreased until less than 1 mgC L^{-1} in the seawater end-member, following the mixing line, which indicates a conservative behaviour (Fig. III.3A). The same behaviour was observed in various estuaries such as the Rhône estuary *(Dai et al., 1995)*, the Mississippi River plume (Guo et al., 2009), the Bay of Saint Louis *(Cai et al., 2012)*, as well as the Humber estuary *(Álvarez-Salgado et Miller, 1998 ; Cai et al., 2012)*. It was observed in other studies an increase of DOC at low salinity due to (1) lysis of freshwater phytoplankton cells in seawater *(Morris et al., 1978)*, (2) deflocculation of SPM aggregated colloids affecting only the <3nm DOC fraction *(Dai et al., 1995)* or (3) bacterial decomposition of SPM-OM where turbidity is high *(Álvarez-Salgado et Miller, 1998)*. Such DOC behaviour was not observed in the studied system.

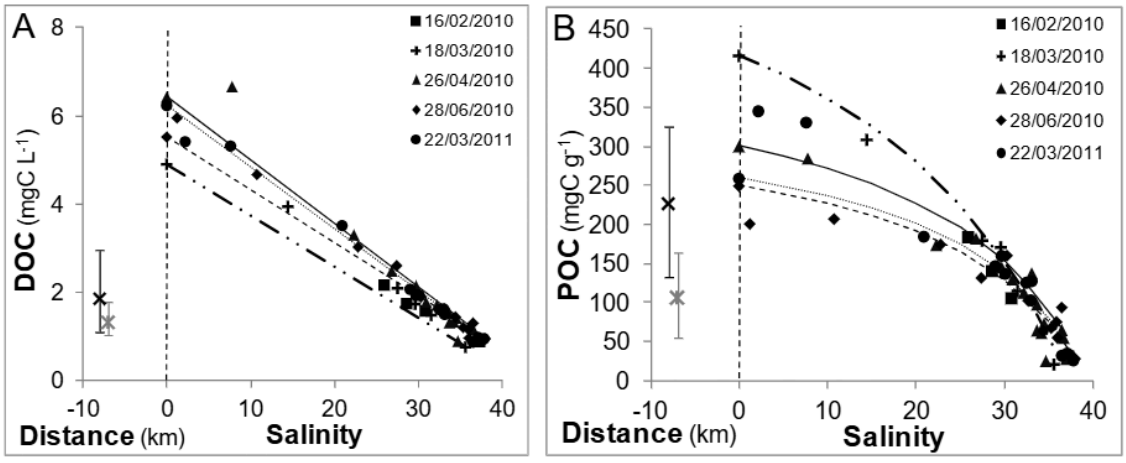


Figure III.3: Variation of DOC (A) and POC (B) in Huveaune (∗) and in Jarret (×) rivers, as a function of the distance until outlet, and from outlet to seawater, as a function of the salinity gradient, for each sampling campaign. Vertical lines at river points join maximum and minimum values. Mixing lines are given for the 18/03/2010 (dotted-dashed line), 26/04/2010 (solid line), 28/06/2010 (dotted line) and 22/03/2011 (dashed line) campaigns.

Throughout the campaigns, the POC content varied from 55 to 160 mgC g^{-1} in Huveaune water, from 130 to 320 mgC g^{-1} in Jarret water and from 110 to 420 mgC g^{-1} at the outlet (Table III.1). As for the DOC, higher values and variability at the outlet are explained by the TWW POC content: at the outlet, the variability of both DOC and POC was controlled by the TWW inputs that superimposed to river fluctuations. For all campaigns, the POC content decreased with increasing salinity down to the value of the seawater end-member (43 mgC g^{-1} in average), as observed elsewhere *(Cai et al., 2012 ; Saliot et al., 2002 ; Savoye et al., 2012)*. Globally, the POC content showed a conservative trend for all campaigns (Fig. III.3B). The sample variability compared to the conservative curve was due to the heterogeneity of the source.

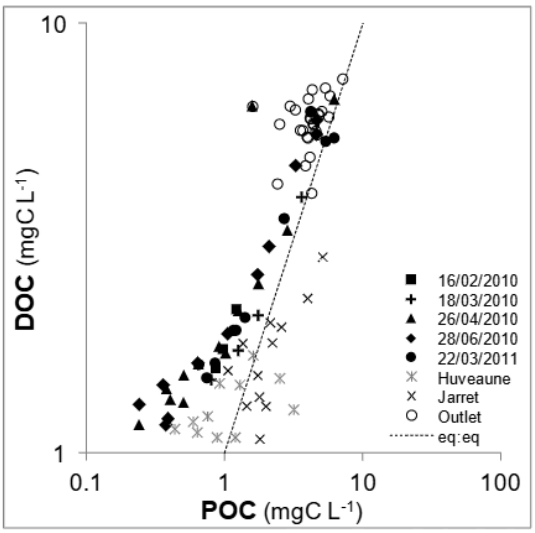


Figure III.4: DOC as a function of POC expressed in mgC L^{-1}. The dotted line (eq:eq) represents the same carbon concentration in the dissolved and particulate phases.

Fig. III.4 gives DOC as a function of POC expressed in mgC L^{-1}. In the Huveaune DOC fraction is dominant whereas in the Jarret rivers it is POC. Finally at the outlet DOC and POC are in the same range but in higher concentrations, which implies a high DOC and POC inputs by the TWW. Along the salinity gradient, the DOC increased from 50% of the total organic carbon at the outlet to 90% in the marine end-member as observed elsewhere *(Cauwet et al., 1997)*.

III-2.3.1.3. Dissolved and particulate metals

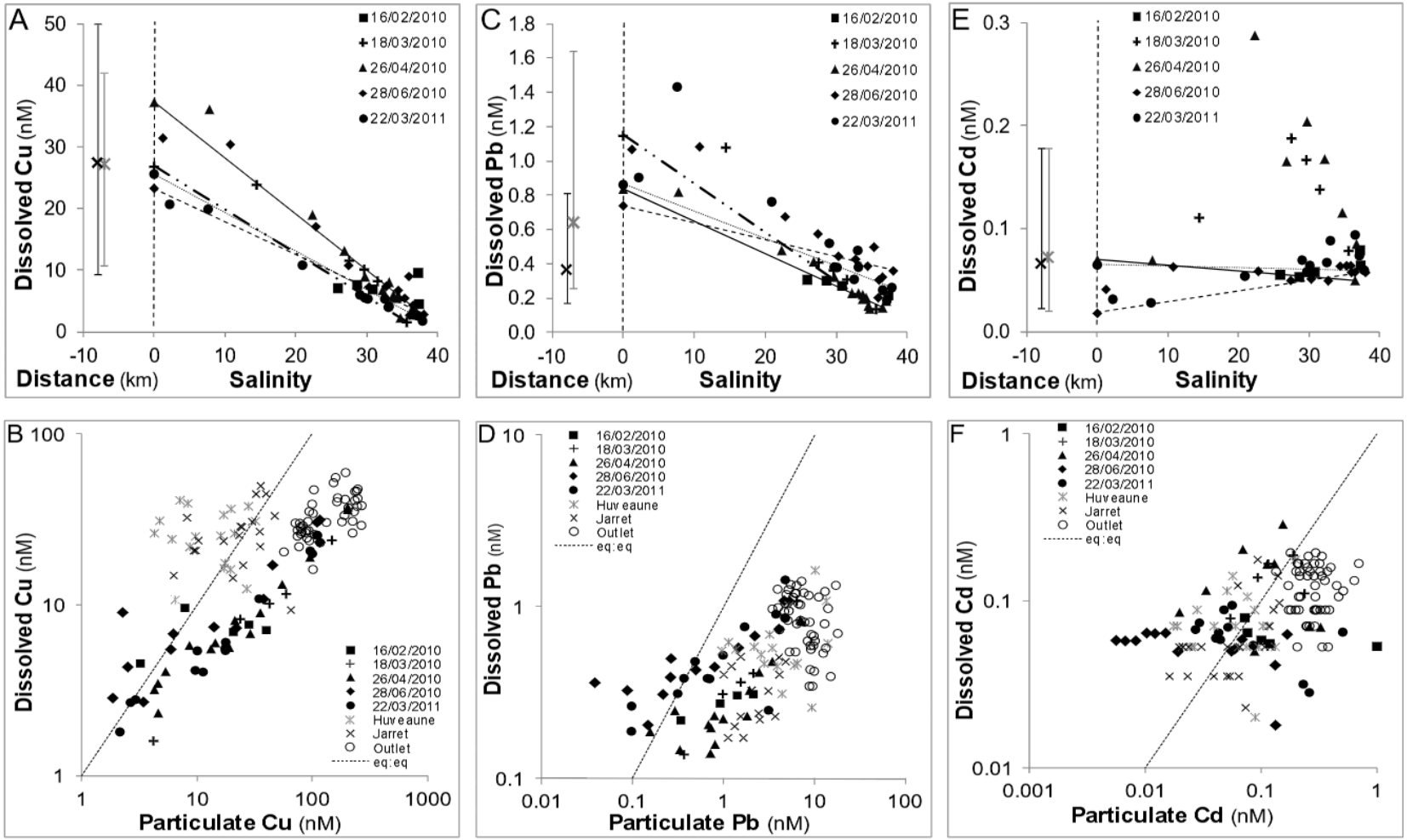
Variations of dissolved metal concentration as a function of salinity from the river points to the marine end-member and dissolved concentration as a function of particulate one are depicted in Fig. III.5 for each studied metal. The eq:eq line permits comparison of dissolved and particulate fractions for the same element. For each element, the Huveaune/Jarret data points and error bars represent average value and min-max range respectively, calculated from the full set of analyzed samples (see III.2.3.1).

Cu concentrations measured in the Huveaune and Jarret rivers were in the same range, either as dissolved or particulate (Table III.1), but lower than in the Eygoutier river *(Nicolau et al., 2012)*. Dissolved Cu was close to the world average river (Table III.1). Cu was mainly in the dissolved fraction in Huveaune water and equidistributed between dissolved and particulate fraction in Jarret water (Fig. III.5B). The higher particulate/dissolved Cu ratio at the outlet compared to rivers indicates a high input of particulate Cu by TWW. Dissolved Cu represented 20% and 80% of total Cu at the outlet and at the marine end-member, respectively. Dissolved Cu in the marine end-member (3.3 nM on average) are in the range of those reported in Western Mediterranean surface water *(Morley et al., 1997)* and coastal waters of the Toulon bay *(Jean et al., 2012)*. Dissolved Cu at the outlet was therefore 10 times higher than typical seawater value. Diminution of Cu with increasing salinity followed different patterns, depending on the campaigns: slightly below the conservative mixing line for the March 2011 campaign, which indicates a probable adsorption of dissolved Cu on SPM; significantly above the line for the March, April and June 2010 campaigns (Fig. III.5A), which instead indicates a release of dissolved Cu from SPM as already observed in the Loire estuary *(Waeles et al., 2004)*. This contrasts with the conservative behaviour of Cu reported in the Rhône *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)* and in the Danube *(Guieu et al., 1998)* estuaries.

Pb was mainly found in the particulate fraction in the Huveaune and Jarret rivers and at the outlet, whereas in seawater end-member dissolved Pb was higher (Fig. III.5D). In the Huveaune and Jarret rivers, both particulate and dissolved Pb values were lower than those observed in the Eygoutier River and, regarding dissolved Pb, in the same order of concentration than the world average river (Table III.1). Concentrations of both fractions were around 2-fold higher at the outlet than in rivers, indicating a significant Pb input from TWW. Dissolved Pb represented 15% and more than 50% of total Pb at the outlet and at the sea-end-member, respectively.

Dissolved Pb at the marine end-member (0.25 nM on average) was higher than the average surface Pb of 0.085 nM measured in western Mediterranean waters *(Morley, et al., 1997)* but was close to the value recorded in the open part of the Toulon Bay (0.19 nM, *(Jean et al., 2012)*). For the April 2010 campaign, dissolved Pb showed a behaviour close to the conservativity in the salinity gradient, as reported in the Gironde (*Kraepiel et al., 1997)* and in the Rhône estuaries *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)*. For others campaigns, points were above the conservative mixing line, which indicated a release of dissolved Pb from SPM, maximal at salinity close to 10 (Fig. III.5C).

The Huveaune and Jarret rivers showed the same average concentration of particulate and dissolved Cd. These values were lower than those observed in the Eygoutier River and than those in the world river average (Table III.1). Such low dissolved Cd values are likely due to the geology of the Huveaune and Jarret watersheds. The TWW brought particulate Cd in higher proportion compared to rivers values (Fig. III.5F). Dissolved Cd represented 15% and more than 90% of total Cd at the outlet and at the marine end-member, respectively. Dissolved Cd at the marine end-member (0.07 nM on average) was higher than the mean value observed in the 1-100 m layer in western Mediterranean (0.044 nM, *(Morley et al., 1997)*), but lower than values observed in eastern Mediterranean (0.018 to 0.278 nM, *(Zeri et Voutsinou-Taliadouri, 2003)*), and close to the ones measured in coastal waters of the Toulon bay *(Jean et al., 2012)*. On average, dissolved Cd was twice more concentrated at the outlet than at the marine end-member. For April and June 2010 campaigns, points above the conservative mixing line (Fig. III.5E) indicate a release of Cd from particles. This mechanism is well documented and corresponds to the formation of stable and soluble chlorocomplexes from particle-desorbed Cd *(Dai et Martin, 1995 ; Waeles et al., 2008b ; Wang et Liu, 2003 ; Yang et Sañudo-Wilhelmy, 1998)*. This phenomenon was mainly observed at salinity upper than 25. Two possibilities were put forward: (1) the desorption was more efficient with high quantity of chlorides, or (2) the mixing time was too short at low salinity to allow a release of Cd in the dissolved phase. On the contrary, points of the March 2011 campaigns were below


A
Dissolved Cu (nM)
Distance (km)
Salinity
C
Dissolved Pb (nM)
Distance (km)
Salinity
E
Dissolved Cd (nM)
Distance (km)
Salinity
16/02/2010
18/03/2010
26/04/2010
28/06/2010
22/03/2011
B
Dissolved Cu (nM)
Particulate Cu (nM)
D
Dissolved Pb (nM)
Particulate Pb (nM)
F
Dissolved Cd (nM)
Particulate Cd (nM)
Huveaune
Jarret
Outlet
eq:eq

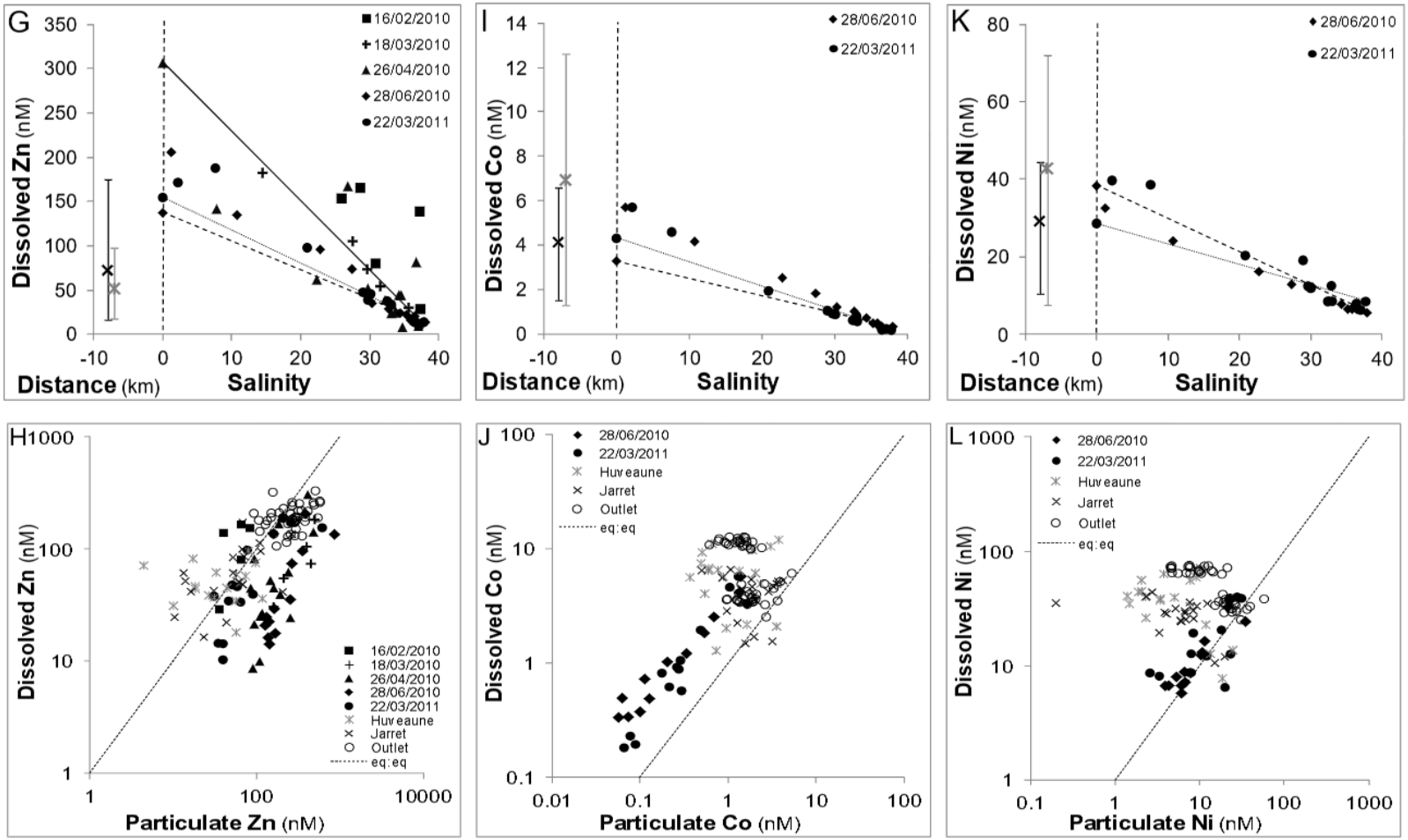


Figure III.4: Variation of dissolved metal in Huveaune (✳) and in Jarret (×) rivers, as a function of the distance until outlet, and from outlet to seawater, as a function of the salinity gradient for each sampling campaign for Cu (A), Pb (C), Cd (E), Zn (G), Co (I) and Ni (K); vertical lines at river points join maximum and minimum values. Variation of dissolved metal as a function of particulate metal for Cu (B), Pb (D), Cd (F), Zn (H), Co (J) and Ni (L); the dotted line (eq:eq) represents the same metal concentration in the dissolved and particulate phases.

the mixing line until salinity 25 and above the mixing line after (Fig. III.5E), which indicated an adsorption of Cd on particles until salinity 25 followed by a release of Cd from particles to the dissolved phase after salinity 25.

Particulate and dissolved Zn concentrations in the Huveaune and Jarret rivers were lower than in the Eygoutier River. At the outlet, they were in the same range than in the Eygoutier River. Dissolved Zn concentrations in the Huveaune and Jarret rivers were 6-8-fold higher than the world river average (Table III.1). In rivers, Zn was evenly distributed between the dissolved and particulate fractions but at the outlet particulate Zn was in higher proportion (Fig. III.5H). Dissolved Zn decreased with increasing salinity from values higher than 110 nM at the outlet to 21 nM at the marine end-member (Fig. III.5G), this latter value being higher than those reported in surface Mediterranean waters: 4-5 nM in the surface western Mediterranean waters *(Morley et al., 1997)* and close to 9 nM in the open part of the Toulon bay *(Jean et al., 2012)*. For the June 2010 and March 2011 campaigns, points above the conservative mixing line (Fig. III.4G) indicate a release of Zn from SPM at low salinity as already reported in the Scheldt *(Zwolsman et al., 1997)* and in the Rhône *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)* estuaries. Such results contrast with the conservative behaviour found in the Danube estuary *(Guieu et al., 1998)*. For others campaigns, no trend was clearly defined.

Co was mainly found in the dissolved fraction for all points: rivers, outlet and sea (Fig. III.5J), on the contrary to what was observed for instance in the Hudson River Estuary or the San Francisco Bay *(Tovar-Sánchez et al., 2004)*. Concentrations of dissolved Co in rivers were 2-3-fold higher than the world river average (Table III.1). Dissolved Co increases at the outlet compared to rivers value, which indicates an input of dissolved Co by TWW. Dissolved Co decreased from 7.4 nM on average at the outlet to 0.52 nM at the marine end-member, this latter value being high when compared to the average 0.078 nM in the surface western Mediterranean waters *(Morley et al., 1997)*. Along the salinity gradient, the proportion of dissolved Co remained around 80% of the total Co. Data from the June 2010 campaigns were above the conservative mixing line; for the March 2011 campaign samples were above the conservative mixing line until salinity 10 and along the conservative mixing line at higher salinity (Fig. III.5I). This indicates a fast release of Co from particles to the dissolved phase at the beginning of the plume. A non-conservative behaviour was also observed for the Hudson River estuary but there the concentration of dissolved Co increased with increasing salinity. The main process

responsible of this non-conservative behaviour could be desorption from suspended particulates *(Takata et al., 2010 ; Tovar-Sánchez et al., 2004)*.

Dissolved Ni was slightly higher in the Huveaune River than in the Jarret River and 2-3-fold higher than the world average river (Table III.1). The TWW input brought both dissolved and particulate Ni, but the higher particulate/dissolved Ni ratio at the outlet compared to rivers indicates a higher particulate input by TWW (Fig. III.5L). Dissolved Ni decreased from 50 nM on average at the outlet to 8.4 nM at the marine end-member, this latter value being high when compared to the 2.30 nM value given for surface western Mediterranean waters by *(Morley, et al., 1997)*, but in the same range of concentration than in the eastern Mediterranean waters ((2.22 to 18.5 nM) *(Zeri et Voutsinou-Taliadouri, 2003)*). Dissolved Ni proportion within total increased along the salinity gradient from 60 to 80%. For the June 2010 campaign, points were below the theoretical mixing line, which signifies adsorption of Ni on particles (Fig. III.5K). In March 2011, points were above the theoretical mixing line which implies a release of Ni in the dissolved phase. These behaviours differ from the conservative behaviour observed in the Ob estuary *(Dai et Martin, 1995)* and in the Rhône estuary *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)*.

III-2.3.2. Daily estimated fluxes and specific fluxes during the dry period

Considering our data set of recorded carbon and metal levels, daily element fluxes during the dry period were estimated by multiplying the average concentration (Table III.1) by the average flow (see 2.1) for each studied element in both river and outlet. Additionally, specific element fluxes were calculated by dividing the obtained element fluxes by river watershed (see 2.1). For the outlet, the watershed was estimated as the sum of Huveaune and Jarret ones, which then comprise the main part of Marseille city. To evaluate the TWW contribution in the global discharge to the coastal zone, element fluxes ratio (F) was calculated as the outlet flux divided by the sum of river fluxes. The obtained values are summarized in Table III.2, and compared to that calculated for the Eygoutier and the Rhône rivers, taken as example for small and large coastal Mediterranean rivers, respectively. Concerning the Eygoutier, fluxes were calculated from the element concentrations reported by *Nicolau et al. (2012)* using the average flow in dry period (15 L s^{-1}). Concerning the Rhône, fluxes were estimated by averaging the measured concentrations *(Ollivier et al., 2011)* at low flow periods, i.e. below the Rhône average flow of 1600 m^3 s^{-1}. The obtained results for rivers showed that the total

	SPM (mg L^{-1})	DOC (mg L^{-1})	POC (mg g^{-1})	Cu (nM)		Pb (nM)		Cd (nM)		Zn (nM)		Co (nM)		Ni (nM)	
				dissolved	particulate	dissolved	particulate	dissolved	particulate	dissolved	particulate	dissolved	particulate	dissolved	particulate
Huveaune-average	9.1	1.3	110	27	15	0.64	5.2	0.07	0.07	52	47	6.9	1.4	43	7.3
(min-max)	*(2.1-21)*	*(1.0-1.8)*	*(55-160)*	*(11-42)*	*(4.2-32)*	*(0.26-1.6)*	*(0.95-14)*	*(0.02-0.18)*	*(0.02-0.2)*	*(18-97)*	*(4.4-115)*	*(1.3-13)*	*(0.36-3.7)*	*(7.8-72)*	*(1.4-24)*
Jarret-average	13	1.8	230	28	27	0.37	2.7	0.07	0.07	73	87	4.1	2.1	29	7.5
(min-max)	*(4.6-30)*	*(1.1-2.9)*	*(130-320)*	*(9.4-50)*	*(8.1-260)*	*(0.17-0.81)*	*(1.0-4.8)*	*(0.02-0.18)*	*(0.02-0.14)*	*(17-170)*	*(13-260)*	*(1.5-6.6)*	*(0.49-4.1)*	*(11-44)*	*(0.2-19)*
Outlet-average	22	6.2	250	33	150	0.88	8.2	0.12	0.29	200	300	7.4	1.7	50	17
(min-max)	*(9.8-83)*	*(4.0-10)*	*(110-420)*	*(16-60)*	*(56-270)*	*(0.35-1.4)*	*(3.4-18)*	*(0.05-0.20)*	*(0.13-0.69)*	*(110-330)*	*(91-760)*	*(2.5-13)*	*(0.60-5.2)*	*(24-76)*	*(4.5-57)*
Seawater-average	4.5	1	43	3.3	5.2	0.25	0.26	0.07	0.04	21	120	0.52	0.24	8.4	14
(min-max)	*(3.1-6.0)*	*(0.8-1.2)*	*(21-65)*	*(1.6-4.1)*	*(1.9-9.2)*	*(0.14-0.36)*	*(0.04-0.37)*	*(0.05-0.08)*	*(0.01-0.09)*	*(14-31)*	*(61-160)*	*(0.22-1.0)*	*(0.06-0.55)*	*(5.7-9.9)*	*(6.1-20)*
World average river				23		0.38		0.71		9.2		2.5		14	
Eygoutier-average	13	4.1	240	55	60	2.9	10	0.36	1.4	280	350				

Tableau III.1: Variations of dissolved (D) and particulate (P) elements concentrations in the rivers, at the outlet and in the seawater end-member compared to the world rivers average *(Gaillardet et al., 2003)* and to the Eygoutier River *(Nicolau et al., 2012)*.

	SPM	OC			Cu			Pb			Cd			Zn			Co			Ni		
	P	D	P	Total	D	P	Total	D	P	Total	D	P	Total	D	P	Total	D	P	Total	D	P	Total
HUVEAUNE																						
fluxes	1700	240	180	420	310	170	480	24	200	220	1.4	1.4	2.90	620	560	1200	74	15	89	460	78	540
specific fluxes	*3.2*	*0.45*	*0.35*	*0.80*	*0.60*	*0.33*	*0.93*	*0.05*	*0.38*	*0.42*	*0.0027*	*0.0027*	*0.0055*	*1.2*	*1.07*	*2.3*	*0.14*	*0.03*	*0.17*	*0.88*	*0.15*	*1.03*
JARRET																						
fluxes	1100	150	260	410	150	147	300	6.6	48	55	0.68	0.68	1.4	410	490	900	21	11	31	450	38	18
specific fluxes	*11*	*1.5*	*2.5*	*4.03*	*1.5*	*1.4*	*2.9*	*0.065*	*0.47*	*0.54*	*0.0066*	*0.0066*	*0.013*	*4.02*	*4.8*	*8.8*	*0.20*	*0.10*	*0.31*	*1.4*	*0.37*	*1.8*
OUTLET																						
fluxes	13000	3600	3200	6800	1200	5600	6800	106	1000	1100	8	19	27	7600	11000	19000	250	59	300	1700	580	2300
specific fluxes	*21*	*5.8*	*5.1*	*11*	*1.9*	*9.0*	*11*	*0.1696*	*1.6*	*1.8*	*0.013*	*0.030*	*0.043*	*12*	*18*	*30*	*0.40*	*0.094*	*0.48*	*2.7*	*0.928*	*3.7*
FLUXES RATIO (F)	4.6	9.2	7.3	8.2	2.6	18	8.7	3.5	4.0	4.0	3.8	9.2	6.3	7.4	11	9.0	2.6	2.3	2.5	1.9	5.0	4.1
EYGOUTIER																						
fluxes	17	5.5	4.2	9.6	4.6	5.07	9.7	0.80	2.8	3.6	0.054	0.21	0.26	24	30	55						
specific fluxes	*0.69*	*0.22*	*0.17*	*0.38*	*0.19*	*0.21*	*0.39*	*0.032*	*0.11*	*0.14*	*0.00022*	*0.00084*	*0.011*	*0.97*	*1.2*	*2.2*						
RHONE																						
fluxes	1600000				220000	120000	340000	6200	91000	98000		1400		340000	420000	760000		27000		71000	94000	160000
specific fluxes	*16*				*2.2*	*1.2*	*3.5*	*0.063*	*0.92*	*0.99*		*0.014*		*3.5*	*4.2*	*7.7*		*0.28*		*0.72*	*0.95*	*1.7*

Tableau III.2: Daily dissolved (D), particulate (P) and total element fluxes (in kg d^{-1} and g d^{-1} for SPM/OC and metals respectively) and specific fluxes (in kg d^{-1} km^{-2} and g d^{-1} km^{-2} for SPM/OC and metals respectively) for rivers, outlet, Eygoutier river *(Nicolau et al., 2012)* and Rhône river *(Ollivier et al., 2011)* and fluxes ratio (F) (see text for more details).

specific fluxes of carbon and metals were higher for the Jarret than for the Huveaune, meaning that the watershed of the Jarret river is more contaminated compared to that of Huveaune (Table III.2). Total specific fluxes of the Eygoutier River were lower than those observed for the Huveaune and Jarret rivers which implied a higher contamination for Huveaune and Jarret watersheds compared to that of Eygoutier. On the contrary, total specific fluxes of the Rhône River were comparable to those of the Huveaune and Jarret rivers which indicates the same range of contamination for the three corresponding watersheds.

At the outlet, the carbon and metal specific fluxes were between 2- and 4-folds higher than the total specific fluxes of rivers, which implies high carbon and metal inputs by the WWTP. For instance, Zn daily flux was estimated as 19 kg (40% as dissolved), which means around 5.7 t of Zn discharged each year in this coastal zone during dry period (considering 300 days a year). This value appeared to be significantly higher than the "background input" estimated at 0.2 t using the upper continental crust Zn content of 52 µg g^{-1} *(Wedepohl, 1995)* and the SPM daily discharge (Table III.2). Specific fluxes at the outlet were also between 2- and 4-folds higher than specific fluxes of the Rhône River. Moreover the element fluxes ratio (F) varied from 2 (for dissolved Ni) to 18 (for particulate Cu) which demonstrated the high impact of the WWTP on the river quality and finally on the coastal zone.

III-2.3.3. Remobilization experiment

Obtained results were compared to the measurements performed on samples from the 28 June 2010 campaign, allowing a direct comparison between real and batch mixing of effluent with seawater. DOC results showed conservative behaviour with salinity (data not shown). Conversely, dissolved metals concentrations showed significant discrepancies with theoretical mixing lines (Fig. III.6); these discrepancies were time-, element- and salinity-dependent.

Regarding Cu, the field campaign results indicated a slight release of dissolved Cu from SPM in the plume (Fig. III.6A). The same behaviour was observed during batch experiment, but with a higher amplitude at low salinity (<10), especially for the shorter mixing time. This indicates a fast release of Cu from SPM in the first minutes after mixing, up to 38% of the outlet particulate Cu content, followed by a progressive re-adsorption until reaching the field level around 1 h after mixing. These results signify that dissolved Cu measured from field samples at salinity below 10 was presumably under-estimated compared to the real one, because filtration was done a few hours after sampling.

Ni had an opposite behaviour to Cu in both plume and batch experiments, with a strong and fast adsorption (up to 55% of the outlet dissolved Ni) onto particles at low salinity, followed by increasing desorption with mixing time (Fig. III.6B). This behaviour was however much more pronounced in the first minutes after mixing, the field campaign values being reached around 1 h after mixing. So, contrarily to Cu, dissolved Ni measured from field samples at salinity below 10 was presumably over-estimated compared to the real one.

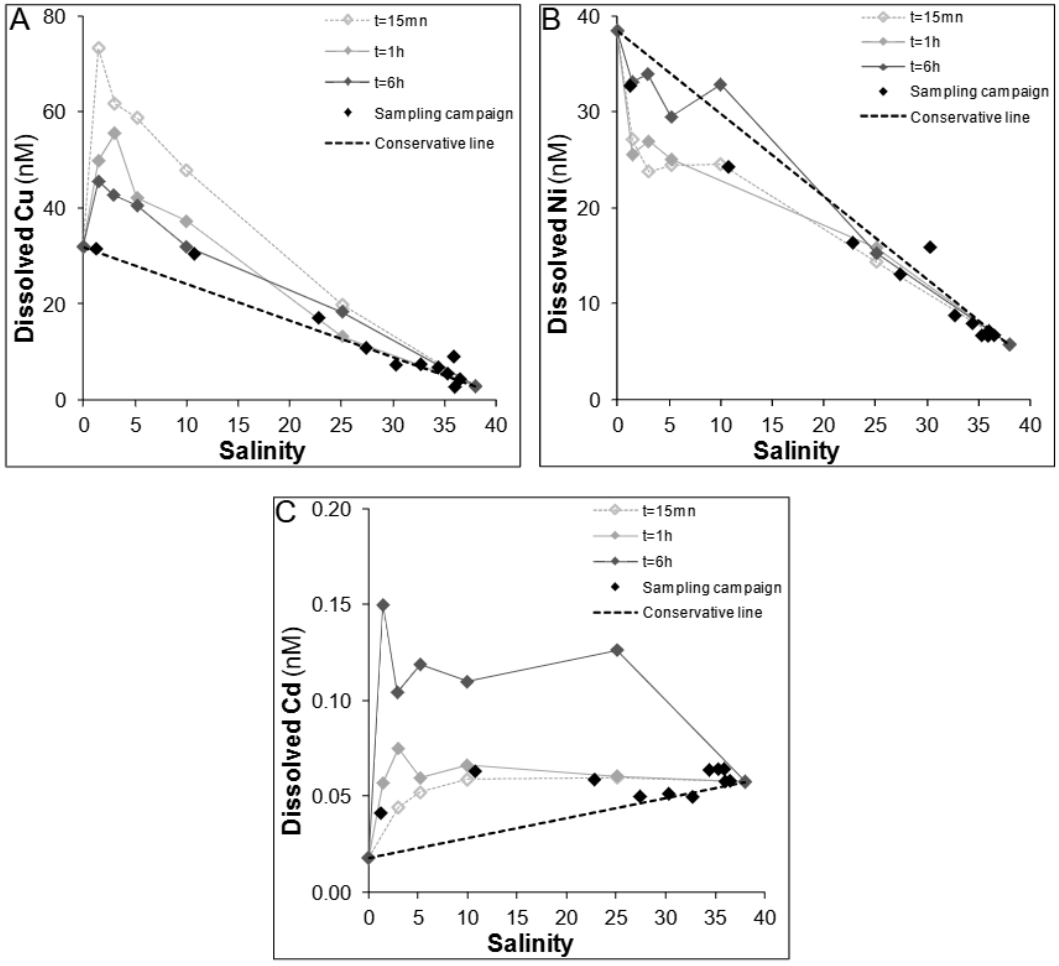


Figure III.6: Dissolved Cu (A), Ni (B) and Cd (C) as a function of salinity after different mixing time during the remobilization experiment and comparison with field level.

Regarding Cd, both field and batch values indicates strong release from particles to the dissolved phase, but contrarily to Cu dissolved Cd concentrations continuously increased with the mixing time (Fig. III.6C). The maximum, close to 0.15 nM, was observed at the lowest salinity (S=1) after 6 h mixing and corresponded to desorption of ~ 100% of the particulate Cd.

Finally, as observed for Cu and Ni, field points are in the same range of concentration than the 1 h mixing batch points.

Co, Pb and Zn (data not shown) presented a non-conservative behaviour in both plume and batch experiments, with a maximal desorption at the lowest salinity for Co and Pb, and at salinity 10 for Zn. No clear trend was observed with the mixing time. For these 3 metals, the field points showed closer values with the 15-mn mixing batch points.

Finally, this remobilization experiment showed that release of at least Cu in the salinity gradient is done with fast kinetics, which questions the sample stability between sampling and filtration in the laboratory.

III-2.3.4. Comparison between on board and in laboratory filtration

Concentrations of dissolved Cu and Ni using the two protocols of filtration (see part III-2.2.3) are given in Fig. III.7.

Regarding dissolved Cu, on board filtration gave much higher values than laboratory filtration (Fig. III.7A). Moreover, while laboratory filtration suggested a conservative trend, on board filtration revealed (1) a 2.6-fold higher dissolved Cu concentration at the outlet and (2) a significant additional Cu desorption from SPM at low salinities, as was observed during the remobilization experiment. Similar results were observed for Pb, Zn and Cd. Regarding dissolved Co and Ni, on board filtration gave lower values than laboratory filtration (Fig. III.7B). Both protocols revealed metal desorption from SPM at low salinity, followed by re-adsorption at salinities higher than 25. Concerning DOC (data not shown), no significant difference was observed between the 2 filtration approaches, which means that the dissolved/particulate organic carbon fractionation was at the equilibrium.

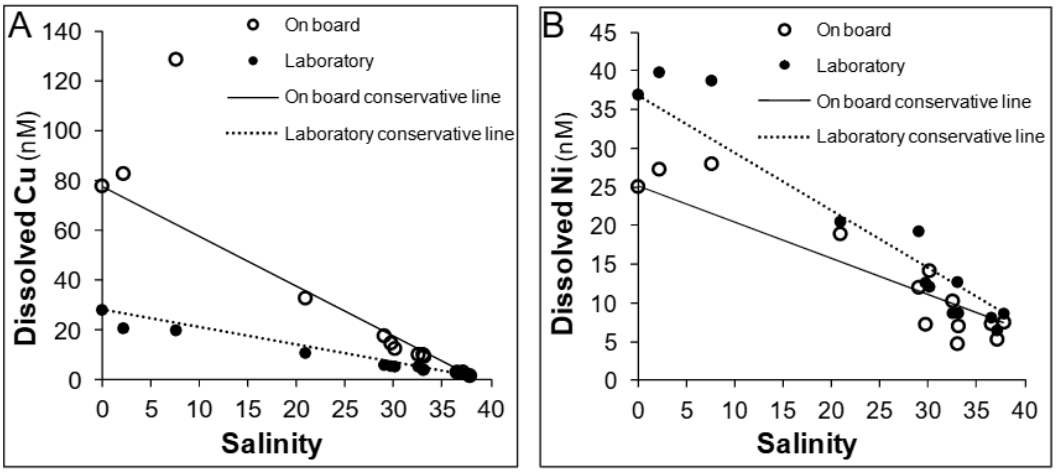


Figure III.7: Comparison between on board (open circles) and laboratory (full circles) filtrations for dissolved Cu (A) and Ni (B) as a function of salinity for the 22/03/2011 sampling.

These results are consistent with the remobilization experiment and show that, at the outlet, the mixing of river water with TWW was not at equilibrium and that fast desorption/adsorption kinetics in the plume necessitate rapid processing of the samples. Moreover, these results suggest that the dissolved fraction of metal fluxes from the outlet was probably significantly underestimated, except for Cd.

III-2.3.5. Identification of an abnormal event

The 18/04/2012 campaign showed unexpected high SPM, DOC, POC and metals concentrations compared to previous ones. The DOC in rivers was similar than during other campaigns (1.3 mgC L^{-1} for Huveaune and 2.3 mgC L^{-1} for Jarret), but at the outlet the DOC was around 30 and 55 mgC L^{-1} using laboratory and on board filtration, respectively (Fig. III.8), these values being respectively 5- and 9-fold higher than the average value at the outlet (Table III.1). The difference between laboratory- and on-board-filtrations values indicates that the outlet sample was not at equilibrium at the sampling moment. In the salinity gradient and for both filtrations, points were below the conservative mixing lines, indicating a transfer from the dissolved to the particulate fraction, probably corresponding to OM agglomeration/flocculation processes.

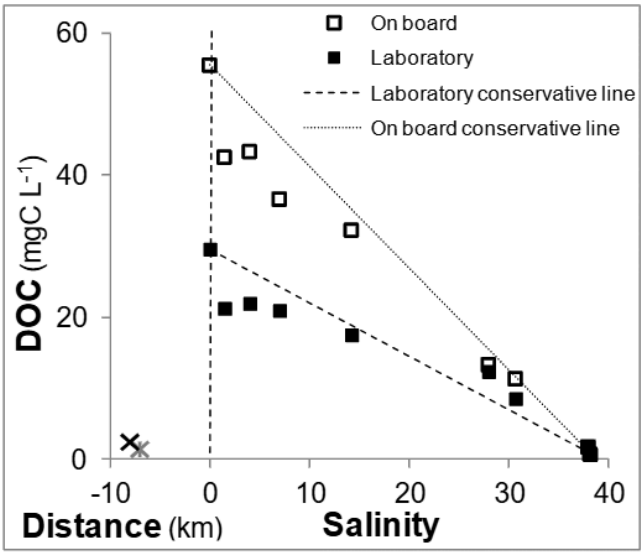


Figure III.8: Comparison between on board (open square) and laboratory (full square) filtrations for DOC as a function of salinity for the 18/04/2012 sampling.

Dissolved metals at the outlet were in the same range of concentration than during the others campaigns after laboratory filtration, but twice higher than the 22/03/2011 campaign after on-board filtration. The behaviour of dissolved metals in the plume was the same than during other campaigns.

The higher DOC and metal values observed at the outlet during this event was likely due to a dysfunction of the WWTP or a by-pass of the WWTP. Even if the occurrence of such phenomena is likely low, its local impact on the coastal zone is probably not negligible.

III-2.3.6. One-day outlet monitoring: evidencing the impact of TWW on the global elements discharge to the coastal zone

Interpretation of the results obtained from the outlet effluent day monitoring (see part III-2.2.5) will allow to evaluate TWW hour fluctuation and to quantify TWW impact on the global element discharge to the coastal zone. The obtained results for dissolved Pb and DOC are plotted in Fig. III.9.

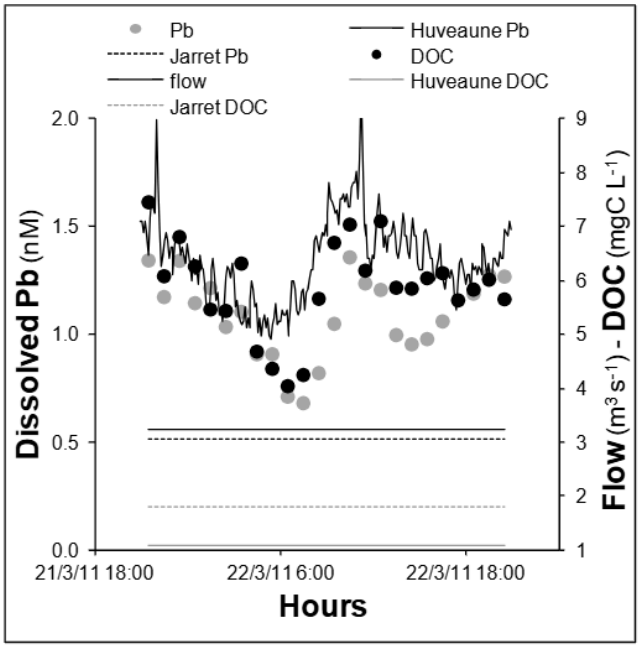


Figure III.9: Variations of dissolved Pb and DOC concentrations and flow as a function of time.

The river flows during the sampling day remained roughly constant (~3.5 and 1 $m^3 s^{-1}$ for Huveaune and Jarret, respectively), so the observed flow variation at the outlet can be attributed mostly to TWW input fluctuation. The average daily flow at the outlet was 6.4 $m^3 s^{-1}$; 2 minima (4.9 $m^3 s^{-1}$ at 6:30 am and 5.4 $m^3 s^{-1}$ at 5:30 pm) and 2 maxima (9 $m^3 s^{-1}$ at 10:00 pm and 9.5 $m^3 s^{-1}$ at 11:15 am) were observed. During the night the flow decreased due to the diminution of wastewater brought to the WWTP. From 6:30 to 11:15 am, the flow increased due to the increase of anthropogenic inputs to the WWTP. It has to be noticed that the wastewater residence time in the WWTP being 1 h, the TWW flow peaks correspond roughly to wastewater input peaks that occurred 1 h before.

The contribution (in %) of rivers and TWW in outlet water was calculated for the whole sampling day period for each element or compound (X) using the 4 following equations, where Q_{Huv}, Q_{Jar}, Q_{Out} and Q_{WWTP} are fluxes of Huveaune River, Jarret River, at the outlet and from the WWTP, respectively, and $[X]_{Huv}$, $[X]_{Jar}$, $[X]_{Out}$ and $[X]_{WWTP}$ are the corresponding concentrations of the given element or compound.

(Eq.1) $$Q_{out}^{i} = Q_{WWTP}^{i} + \overline{Q}_{Huv} + \overline{Q}_{Jar}$$

(Eq.2) $$Q_{out}^{i} \times [X]_{out}^{i} = Q_{WWTP}^{i} \times [X]_{WWTP}^{i} + \overline{Q}_{Huv} \times [\overline{X}]_{Huv} + \overline{Q}_{Jar} \times [\overline{X}]_{Jar}$$

$$\text{(Eq.3)}\ \ \%X_{river} = \left(\frac{\overline{Q}_{Huv} \times [\overline{X}]_{Huv} + \overline{Q}_{Jar} \times [\overline{X}]_{Jar}}{\left(\sum_{24}^{i=1} Q_{out}^{i} \times [X]_{out}^{i} \right) / 24} \right) \times 100$$

$$\text{(Eq.4)}\ \ \%X_{WWTP} = \left(\frac{\left(\sum_{24}^{i=1} Q_{WWTP}^{i} \times [X]_{WWTP}^{i} \right) / 24}{\left(\sum_{24}^{i=1} Q_{out}^{i} \times [X]_{out}^{i} \right) / 24} \right) \times 100 = 100 - \%X_{river}$$

TWW temporal flow (Q_{WWTP}^{i}) was calculated from the Eq.1. Resolution of Eq.2 for each studied dissolved/particulate element (organic/inorganic carbon, major ions and trace elements) allowed to calculate their temporal concentration ($[X]_{WWTP}^{i}$) in TWW. Eq.3 and Eq.4 allowed to evaluate the respective contributions of rivers *vs*. WWTP to the outlet. The obtained results, ranked by increasing contribution of rivers are depicted in Fig. III.10.

In rivers dissolved Pb was around 0.5 nM whereas at the outlet it varied from 0.7 to 2 nM (1.13 nM on average) during the day. Variation of dissolved Pb at the outlet followed the variation of outlet flow, which indicates that dissolved Pb at the outlet was significantly influenced by the TWW input. Dissolved Pb in TWW was calculated from flows and concentrations in rivers and at the outlet, it varied from 1.3 to 7.4 nM (3 nM on average) during the sampling day.

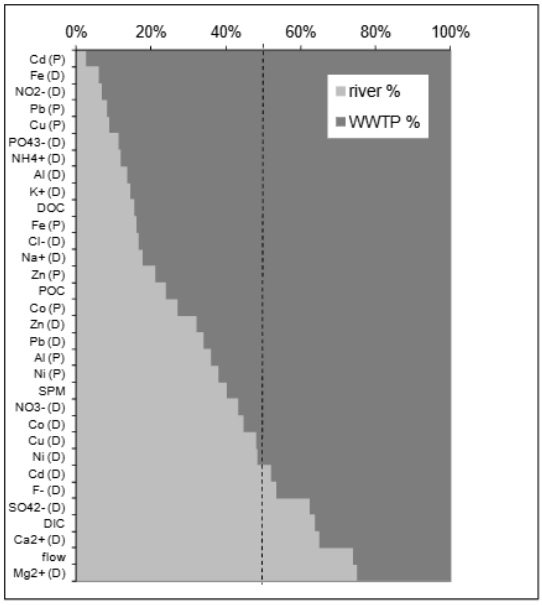


Figure III.10: Contribution of river vs. WWTP at the outlet. The dotted line represents equal contribution of rivers and WWTP; the letter in brackets indicates particulate (P) or dissolved (D) fraction.

In the Huveaune and Jarret rivers the DOC was around 1 and 1.8 mgC L^{-1}, respectively. At the outlet, it varied from 4 to 7.5 mgC L^{-1} (5.9 mgC L^{-1} on average). So, as it was observed for dissolved Pb, DOC at the outlet was mainly controlled by the TWW inputs. Calculated DOC in the TWW varied from 15 to 40 mgC L^{-1}, 21 mgC L^{-1} on average.

The contribution of rivers was higher for dissolved Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, F^- and DIC; these species are characteristic of karstic systems and are naturally present in the river systems *(Nicolau et al., 2012)*. Oppositely, the contribution of the WWTP was higher for most dissolved and particulate metals, TOC, N species and SPM. For instance, WWTP is responsible of more than 90% of particulate Cd, Pb and Cu inputs to the coastal zone. Presence of reduced N forms (NO_2^-, NH_4^+) in the outlet water is also a clear signature of bacterial degradation of the WWTP organic matter inputs, and confirm the dissolved O_2 consumption previously observed (see III-2.3.1.1). In summary, river signatures at the outlet were hidden by anthropogenic inputs for most elements or compounds, which evidence the influence of TWW inputs to the coastal zone, despite physical/biological treatments used in the WWTP. Some elements could be used as tracers (ex: K^+, Na^+, Cl^-) to quantify the influence of TWW in outlet waters.

III-2.4. Concluding remarks

Most studies dedicated to Mediterranean rivers input to the sea focused on flood events, because storm flows in such area are responsible of most of the annual input to the sea of SPM, organic matter and potentially toxic metal. Here the dynamic of contaminants in dry periods was investigated (which represent more than 300 days a year in such systems), during which slow chronic contamination can occur, in the plume of a Mediterranean stratified urban estuary receiving effluents of a large seawage treatment plant (Marseille agglomeration).

Dissolved and total organic carbon and metal concentrations in the considered rivers were comparable to values observed in other small coastal Mediterranean rivers, overpassing the world average river values. Concerning the trace metal dynamic in the plume salinity gradient, Cu, Cd, Co, Pb and Zn are desorbed from SPM, increasing the potentially bioavailable fraction of these metals. This study has clearly demonstrated that the release of metal ions can occur at low salinity with fast kinetics, followed by partial re-adsorption on SPM; this behaviour was especially observed for Cu. Other metals, like Ni, can undergo a fast adsorption on SPM, followed by slower desorption. Such unusual behaviours make mandatory filtration immediately after sampling in order to avoid under- or over-estimation of dissolved metal concentrations.

The second important point of this study is that, at the outlet, river signatures were hidden by the WWTP anthropogenic input for most elements or compounds. The anthropogenic input was higher than 90% of total input to the sea for particulate Cd, Pb and Cu and higher than 65% for particulate Zn, Co and dissolved Zn and Pb. The daily variation of these inputs followed the fluctuations of the TWW issued from WWTP. Although probably not frequent, the observed abnormal event linked to a WWTP dysfunction or by-pass can temporally strongly enhance the impact of urbanized area to the coastal zone. Similar phenomena all around the Mediterranean are more than probable, especially in countries without wastewater treatment plants. This underlines the need of such treatments for an improvement of coastal waters quality, locally, but also probably at a more global scale. Such chronic fluxes of pollutants have to be better studied, in comparison to other main sources (large rivers, aerosols, …). Considering the high anthropogenic organic matter and trace elements contents of the output at sea, a detailed study of their chemical speciation, which is known to be strongly influenced by dissolved organic ligands, must be performed to evaluate their bioavailability for marine biota.

Acknowledgments

The authors would like to thank all people who participated at sampling campaigns, for their help in samples preparation, in particular Dr. C. Le Poupon for major ions analyzes. The authors would also like to thank "IFREMER" (Dr. M. Zebracki, Dr. D. Cossa, Dr. I. Pairaud), "Météo France" (Y. Bidet), "SERAM" (A. Queau), and "DEA" of Marseille city (Z. Djelalli) for access to the study site, material installation and flow values. This collaborative work and B. Oursel Ph.D. were financially supported by the "ANR CES MARSECO", the "GIRAC-PACA" (FUI, TPM, Région PACA) and the "MERMEX-C3A" (INSU) projects.

III-3. Données complémentaires

III-3.1. Dynamique des éléments dans les émissaires et devenir en mer

III-3-1.1. Monitoring des eaux des émissaires

Comme il l'a été démontré dans la partie III-2.3.6., les fluctuations journalières de débits observées par temps sec dans les émissaires (Fig. III.8) sont dues aux variations d'apports d'eaux usées traitées par la STEP. Les augmentations de débits à partir de 6h30 et 17h30 sont à mettre en relation avec les activités hebdomadaires de la population. En effet, en se levant le matin et en rentrant du travail le soir, la majorité de la population consomme de l'eau (douche, cuisine, nettoyage, …), ce qui engendre une augmentation des apports d'eaux usées à la STEP. Du fait que le temps de traitement d'un effluent qui entre dans la STEP est d'1 h, temps particulièrement court pour une STEP de cette taille, et que le traitement se fait en continu (pas de stockage en bassins), cette variation sigmoïdale du débit se traduit par une variation similaire du débit global des émissaires, ce qui traduit l'importance de la contribution des eaux usées par rapport à celle des 2 rivières. Le processus de traitement des eaux usées relativement rapide dans l'installation de l'agglomération marseillaise est assez spécifique par rapport à d'autres STEP de tailles similaires. Par exemple, la STEP « Seine-Aval » qui traite les effluents parisiens possède un processus de traitement beaucoup plus long (de 3 à 6 h en fonction du type d'épuration) avec une capacité de traitement de l'ordre de 6.5 million équivalent habitant, soit environ 4 fois plus important que la STEP marseillaise. Les eaux usées subissent d'abord une décantation d'environ 1h, puis un traitement biologique qui dure plusieurs heures *(Buzier et al., 2006)*. Par temps sec, ces eaux traitées sont soit évacuées dans la Seine, soit dirigées vers une

unité de floculation pour un traitement tertiaire par addition de chlorure ferrique ($FeCl_3$) avant rejet *(Buzier et al., 2006)*. Dans cette dernière étude, il a été démontré que le processus de décantation était celui qui retenait le plus de métaux dissous dans les effluents tandis que les processus biologiques et tertiaire n'avaient que très peu d'effets complémentaires sur les quantités de métaux dissous retenues. Néanmoins, bien que le chlorure ferrique contienne des quantités non-négligeables de Co, Cu, Cr et Ni, le processus tertiaire diminue les concentrations dissoutes de Cr et Cu. Pour Cu, il est tout de même intéressant de noter que sa fraction labile augmente (+ 30%) et sa fraction inerte diminue (- 57%) lors de ce processus. Cette évolution de la spéciation pourrait découler de l'adsorption de complexes organiques à l'hydroxyde ferrique ajouté et leur floculation au cours du processus *(Buzier et al., 2006)*. En revanche pour Ni, Co et Fe, les concentrations dissoutes augmentent lors du traitement tertiaire à cause l'ajout de $FeCl_3$ (16 $t.j^{-1}$).

Dans le cas de Marseille, l'ajout de $FeCl_3$ est, normalement, effectué lorsque le processus de traitement normal de la STEP est défaillant. Lors de la campagne du 18/04/2012 où il a été supposé que la STEP avait été by-passée, la concentration en Fe dissous a été mesurée à plus de 660 $\mu g.L^{-1}$ dans les eaux des émissaires alors qu'en moyenne par temps sec elle a été quantifiée à environ 66 $\mu g.L^{-1}$ (valeur à comparer à une concentration de 3 à 4 $\mu g.L^{-1}$ pour l'Huveaune et le Jarret, respectivement), soit une augmentation d'un facteur 10. De plus, en temps normal l'émissaire 2 est utilisé pour rejeter les eaux usées traitées en mer et dans le cas de cette campagne seul l'émissaire 1 était actif. L'hypothèse d'un by-pass de STEP et d'un ajout de floculant de type $FeCl_3$ est donc à envisager.

D'autres substances chimiques peuvent être ajoutées dans les processus de traitement d'une STEP. Ces substances peuvent contenir des quantités importantes de métaux et ainsi engendrer des apports d'ETM par le processus de traitement lui-même *(Sörme et Lagerkvist, 2002)*. C'est par exemple le cas du Ni, qui est dû à plus de 30% aux ajouts de réactifs chimiques au sein de la STEP d'Henriksdal à Stockholm *(Sörme et Lagerkvist, 2002)*. Un autre traceur de contamination urbaine dans l'environnement est l'argent (Ag), principalement utilisé dans l'industrie du textile, des cosmétiques mais aussi dans l'électronique, il se retrouve ensuite dans les eaux usées *(Kaegi et al., 2013 ; Lanceleur, 2011)*. N'étant pas retenu par les processus de traitement actuel de STEP, il est ensuite rejeté dans les milieux aquatiques, mais aussi potentiellement dans les champs à cause de l'utilisation des boues traitées de STEP pour

l'épandage. Il faut donc noter que cela peut poser problème pour l'environnement compte tenu de la toxicité de cet élément, généralement utilisé comme biocide *(Lanceleur, 2011)*.

Dans le cas du monitoring des eaux des émissaires du 21/03/2011 21 h au 22/03/2011 21 h, la contribution de la STEP aux eaux des émissaires a été calculée (cf. partie III.2.3.6). Les ETM totaux dont les contributions de la STEP sont supérieures à 85% dans les émissaires sont Fe, Pb, Sn et Ag (respectivement, 85, 89, 93 et 94%, Fig. III.11). De plus, les variations des concentrations dissoutes de ces ETM sont identiques aux variations de débits dans les émissaires, ce qui témoigne de leur origine anthropique et peuvent donc être considérés par conséquent comme des traceurs de contamination urbaine dans les eaux.

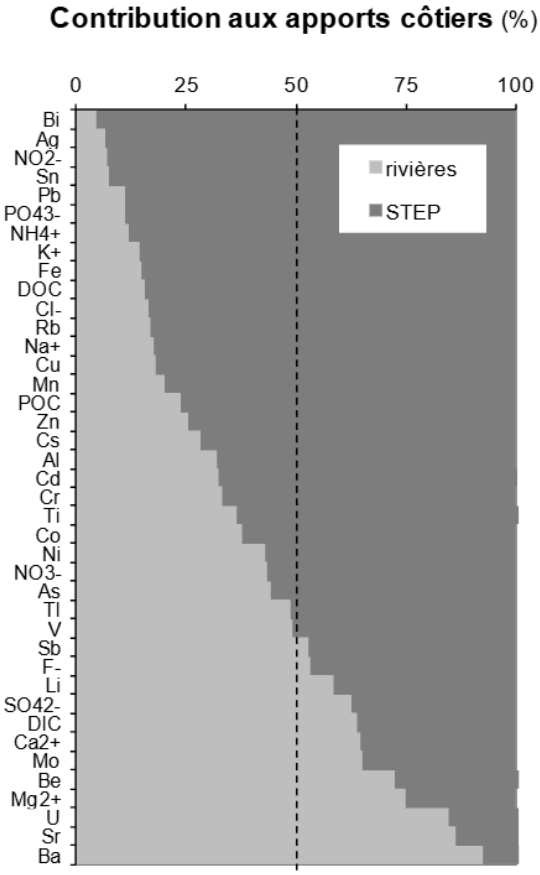


Figure III.11: Contribution aux apports côtiers (%) des rivières et de la STEP pour les concentrations totales pour les ETM et dissoutes pour les majeurs.

Les apports de la STEP constituent également une source de nutriments (et formes réduites de l'azote) dans le milieu. A l'inverse, d'autres ETM comme U ou Sr (Fig. III.11) sont majoritairement apportés par les rivières ce qui pourrait plutôt traduire une origine "naturelle".

III-3.1.2. Dynamique des éléments en mer, campagne du 18/04/2012

Comme il l'a été expliqué dans la partie III-2.3.1.3., une fois en mer la dynamique des ETM va être propre à chacun. La figure III.12 présente une photographie des filtres obtenus après filtration des échantillons au laboratoire pour la campagne du 18/04/2012. Il est important de rappeler que lors de cette campagne, l'émissaire 1 était en fonction contrairement à ce qui est observé habituellement par temps sec. De plus l'aspect huileux de la surface du panache en mer laisse supposer que la STEP avait été by-passée.

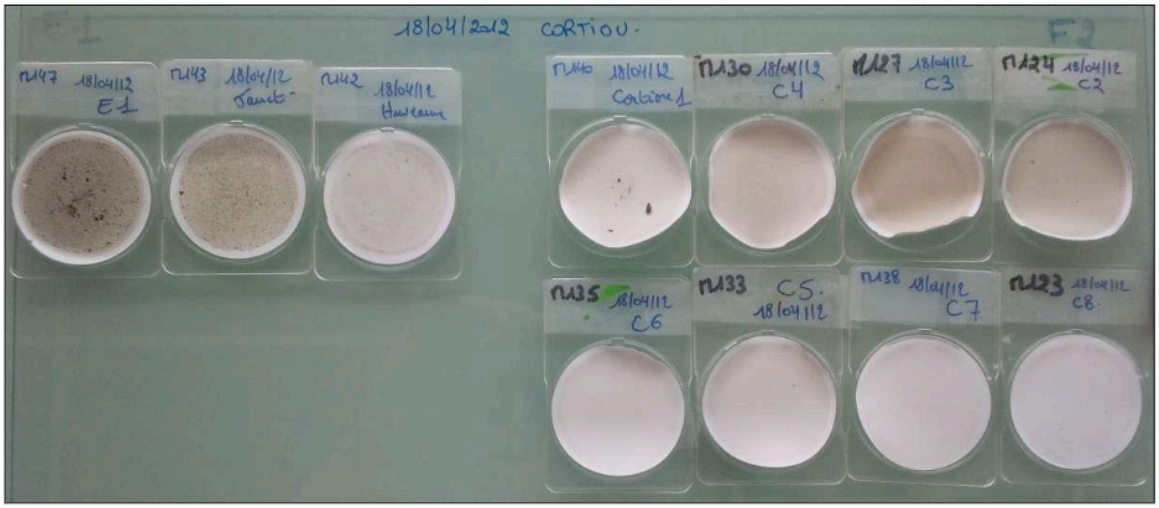
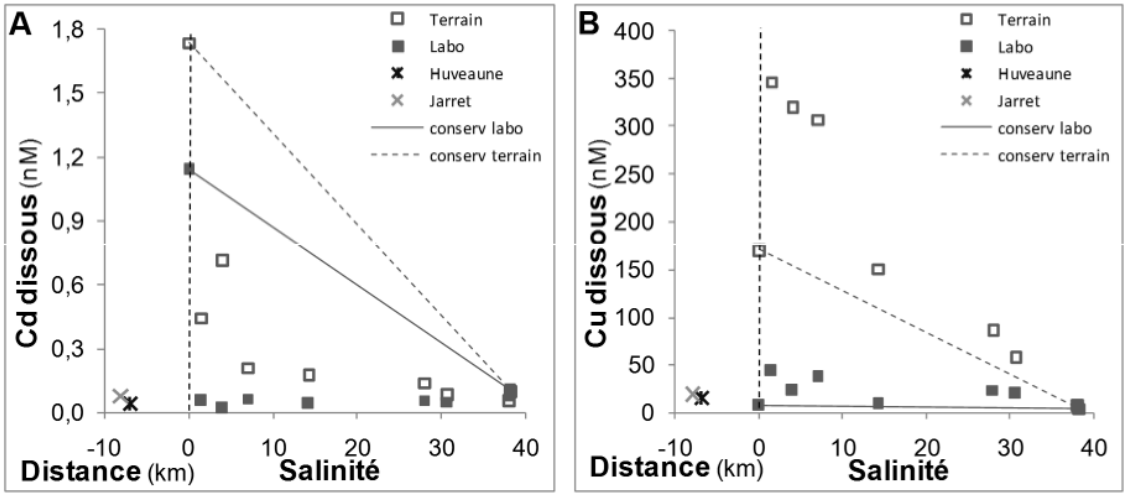


Figure III.12 Photographie des filtres après filtration des échantillons de la campagne du 18/04/2012.

Dans la partie III-2.3.5., la dynamique des ETM dans le gradient de salinité est présentée au cours de cet épisode, cependant aucune valeur n'a été donnée. La figure III.12 représente donc la variation des concentrations en métaux dissous pour les 2 types de filtration lors de la campagne du 18/04/2012. Pour Cd (Fig. III.12A), Cu (Fig. III.12B), Pb (Fig. III.12C) et Zn (Fig. III.12D), la dynamique dans le gradient de salinité est non conservative et une différence notable entre les 2 types de filtrations peut être observée. En effet en premier lieu, le prélèvement dans les émissaires (end-member eau douce) présente des concentrations différentes pour les 2 types de filtrations. L'échantillon filtré sur le terrain est 1.5, 3.6, 10 et 24

fois plus concentré en Cd, Zn, Pb et Cu dissous respectivement, que l'échantillon des émissaires filtré au laboratoire. De plus, une fois dans le gradient de salinité, un relargage du métal en faveur de la phase dissoute est observé dès le 1er point de prélèvement (S 1.5) pour le Pb et Cu engendrant ainsi des concentrations 19 et 105 fois supérieures au bruit de fond de l'eau de mer (Oursel et al., 2013a). Pour Cd et Zn, une réadsorption du métal sur les particules est observé engendrant une diminution de sa concentration dans la phase dissoute. En revanche, pour Ni (Fig. III.12E) et Co (Fig. III.12F) dissous les concentrations dans les émissaires et dans le gradient de salinité pour les 2 types de filtrations sont relativement similaires et présentent une évolution plutôt conservative. Néanmoins il faut tout de même noter que par rapport au bruit de fond de l'eau de mer, l'eau des émissaires est 7 et 20 fois plus concentrée en Ni et Co dissous, respectivement. Une fois dans le gradient, les concentrations en ETM dissous diminuent progressivement pour rejoindre les concentrations de l'eau de mer.



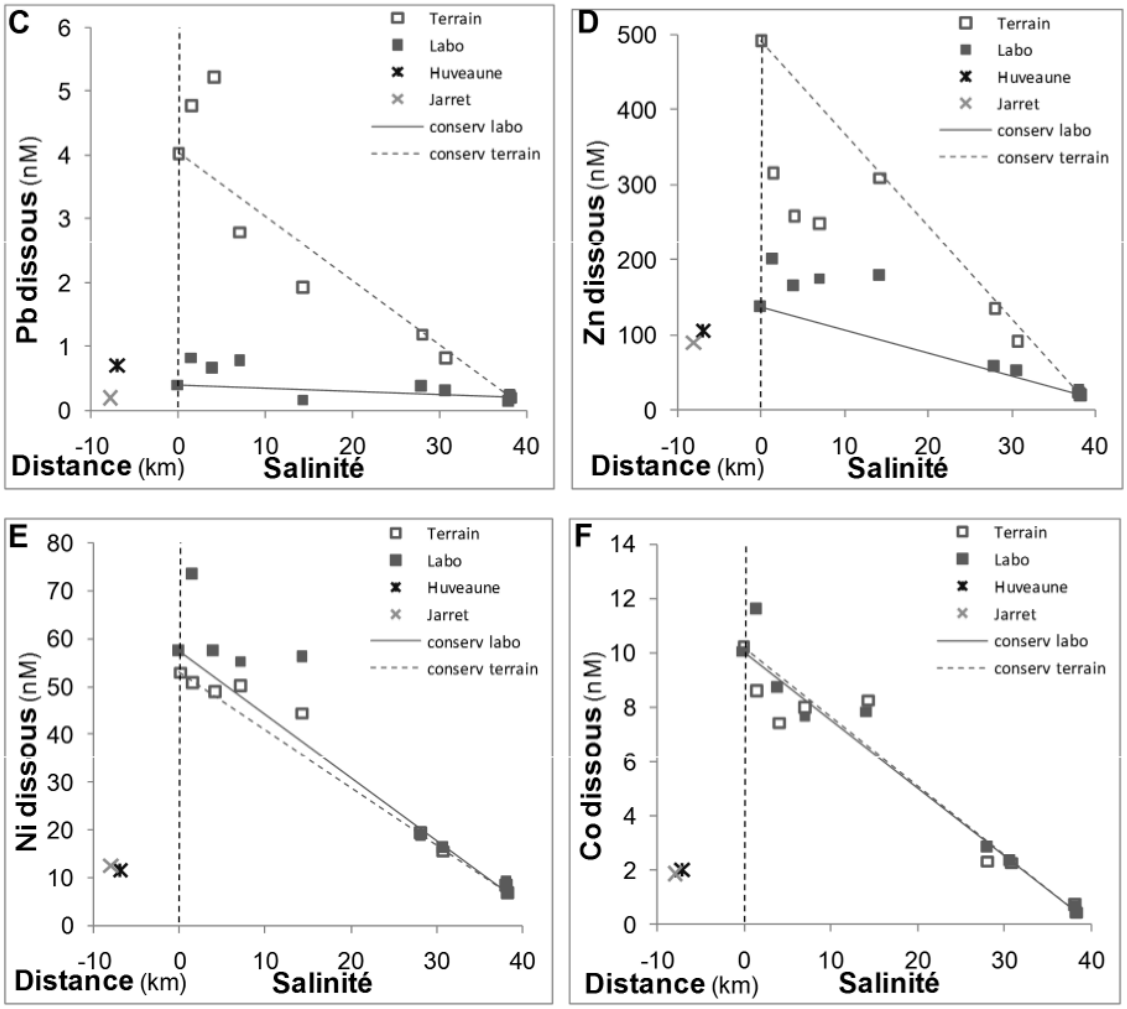


Figure III.12: Représentation graphique des concentrations dissoutes de Cd (A), Cu (B), Pb (C), Zn (D), Ni (E) et Co (F) pour les 2 types de filtration lors de la campagne du 18/04/2012, en fonction de la distance par rapport à la sortie des émissaires pour les rivières et en fonction de la salinité pour les points en mer.

Il est donc important d'insister sur le fait que lors d'un tel épisode (by-pass de STEP), les eaux des émissaires ne sont pas à leur équilibre de mélange avec les eaux des rivières et les concentrations en métaux dissous sont très nettement plus importantes qu'en conditions de fonctionnement normal de la STEP. Ce phénomène engendre un relargage des métaux en faveur de la phase dissoute beaucoup plus important, pouvant aller jusqu'à plus de 100 fois le bruit de fond de l'eau de mer. Cette contamination non négligeable peut avoir un effet néfaste sur les organismes à proximité de la Calanque de Cortiou (type phytoplancton). Cependant, bien que probablement inhabituel dans le site étudié, ce phénomène doit être beaucoup plus fréquent sur d'autres rives de la méditerranée où les traitements d'eaux usées sont sommaires, voire

inexistants. Cela souligne la nécessité de ces traitements pour une amélioration de la qualité des eaux côtières, au niveau local, mais aussi probablement à une échelle plus globale. Les données de cette campagne de prélèvements ont été intégrées aux résultats obtenus par temps de pluie dans une publication illustrée dans le chapitre 5 de cette thèse.

III-3.2. Le port de l'Escalette

Pour 3 campagnes de prélèvements de temps sec, des prélèvements d'eau de mer ont aussi été réalisés le long d'un transect du port de l'Escalette jusqu'au large dans le but d'étudier l'impact de l'ancien site industriel sur le milieu côtier (cf. II-1.5.). De ce fait, 3 stations de prélèvements ont été retenues : la première dans le port, la deuxième en sortie de port et la dernière au large (~300 m) du port. La figure III.13 représente les résultats obtenus pour les métaux dissous en fonction de la distance par rapport au port de l'Escalette. Pour l'ensemble des métaux analysés (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co), les concentrations dissoutes sont plus élevées dans le port et diminuent en s'éloignant vers le large. Pour Cd (Fig. III.13A) le prélèvement dans le port lors de la campagne du 28/06/2010 montre une concentration 2 fois plus élevée que le bruit de fond de l'eau de mer du secteur. Les autres prélèvements sont du même ordre de grandeur, témoignant d'une faible contamination en Cd dans la zone par temps sec. Cu dissous (Fig. III.13B) dans le port est 4, 6 et 23 fois plus concentré que le bruit de fond de l'eau de mer pour les campagnes du 16/02/2010, 22/03/2011 et 28/06/2010, respectivement. Pour Pb dissous (Fig. III.13C), les concentrations relevées dans le port sont 13, 16 et 19 fois plus élevées que le bruit de fond de l'eau de mer pour les campagnes du 16/02/2010, 22/03/2011 et 28/06/2010, respectivement. Zn dissous (Fig. III.13D) dans le port est 3, 4 et 6 fois plus concentré que le bruit de fond de l'eau de mer dans le secteur pour les campagnes du 22/03/2011, 16/02/2010 et 28/06/2010, respectivement. Pour Ni dissous (Fig. III.13E), les concentrations relevées dans le port sont 2 et 4 plus élevées que le bruit de fond de l'eau de mer pour les campagnes du 28/06/2010 et 22/03/2011, respectivement. Co dissous (Fig. III.13F) dans le port est 2 fois plus concentré que le bruit de fond de l'eau de mer pour les campagnes du 28/06/2010 et 22/03/2011.

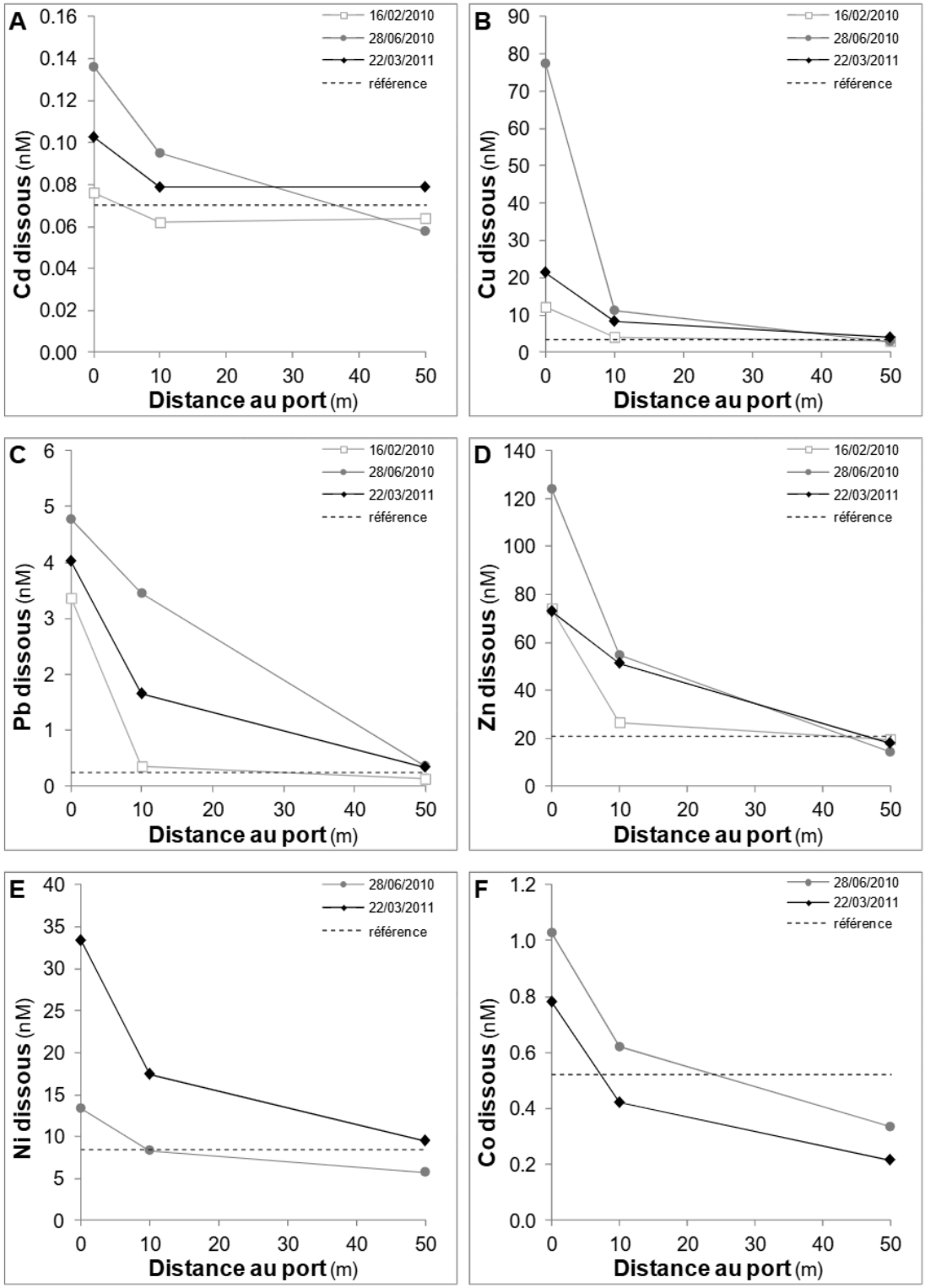


Figure III.13: Représentation graphique des concentrations dissoutes de Cd (A), Cu (B), Pb (C), Zn (D), Ni (E) et Co (F) en fonction de la distance par rapport au port de l'Escalette pour chaque campagne de prélèvements.

Pour tous les métaux analysés, les concentrations diminuent à partir de la sortie du port pour retrouver les valeurs de référence au large. Les variabilités observées proviennent probablement des processus influençant d'une part le temps de renouvellement de l'eau du port (ex. Mistral) et d'autre part la lixiviation des métaux de matériaux potentiellement contaminés utilisés pour la construction du port ou dans les remblais ainsi que, par ruissellement, l'apport de polluants venant du site de l'escalette. Ceci n'a malheureusement pas pu être plus documenté dans le cadre de ce projet, notamment de par les difficultés d'accès par temps de pluie ou par fort coup de vent compte tenu de l'exposition du port de l'escalette. Force est de constater tout de même que l'extension vers le large de la contamination reste mesurée, donc que cela ne représente sans doute pas une source très importante pour le milieu, sauf dans le "champ proche", même si la multiplicité de ce type de sources (de par l'utilisation des scories en remblai des routes tout le long de la côte) pourrait avoir un effet global plus significatif, qu'il conviendrait d'étudier plus en détail. Cependant, il faut tout de même noter que dans le cadre de MARSECO, deux thèses ont aussi été réalisée, étudiant l'impact de la contamination du site de l'escalette sur les sols et les plantes environnantes *(Affholder, 2013 ; Testiati, 2012)*.

III-4. Bilan du chapitre

Ce troisième chapitre, dédié à l'étude de la dynamique des éléments par temps sec, a permis de connaitre le fonctionnement de base de l'Huveaune et du Jarret (2 petites rivières côtières méditerranéennes), ainsi que celui des émissaires. Dans les émissaires, cette dynamique est essentiellement contrôlée par les rejets de la STEP. En mer, différents mécanismes de sorption/désorption ont été mis en évidence, témoignant de l'impact de ces rejets sur le milieu côtier, majoritairement lorsque les échantillons sont directement filtrés in-situ. Il a d'ailleurs été montré que ces mécanismes étaient temps et élément dépendants. Ce régime de temps sec, observé environ 300 jours par an, apporte donc une contamination dissoute non négligeable sur le milieu côtier. Cependant il est aussi essentiel de caractériser l'état de contamination et le devenir de la phase particulaire une fois rejetée en mer, objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV :

DEVENIR EN MER DES PARTICULES ET CONTAMINATION DU SEDIMENT DE SURFACE DANS LA CALANQUE DE CORTIOU

IV-1. Préambule

Le chapitre précédent a exposé la dynamique des éléments par temps sec. Dans ce nouveau chapitre le devenir en mer des apports particulaires au droit des rejets va être étudié en détails. Comme il l'a été exposé précédemment, les conditions météorologiques et de fonctionnement du système étant variées (temps sec *vs.* temps de pluie, by-pass de STEP, …) différents échantillons prélevés sur site vont être caractérisés du point de vue physique mais aussi chimique.

Dans cette optique, un dispositif expérimental a été développé au laboratoire dans le but d'étudier la vitesse de chute des différents échantillons rejetés en mer et donc de séparer les particules par classes de taille. Chaque classe est ensuite caractérisée chimiquement. Les caractéristiques ainsi obtenues ont ensuite été intégrées au modèle hydro-sédimentaire de l'IFREMER, et une simulation des apports au cours d'une pluie a été réalisée par les Dr. I. Pairaud et B. Thouvenin (IFREMER).

Pour essayer de confirmer les résultats de cette expérience et ceux issus de la modélisation, la caractérisation du sédiment de surface au large des rejets en mer a été réalisée le long d'un transect de la côte vers le large.

En parallèle de cette étude, une expérience de batch en laboratoire a été réalisée sur les mêmes échantillons utilisés dans l'expérience précédente dans le but d'étudier la dynamique des ETM dans l'eau de mer.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication scientifique soumise en août 2013 dans la revue « Estuarine Coastal and Shelf Science ».

Enfin, des figures supplémentaires ont été ajoutées en annexes pour préciser certains aspects n'ayant pu être intégrés à la publication pour des raisons évidentes de taille du document.

IV-2. Devenir des particules en mer : caractérisation physique et chimique, article paru dans la revue « Estuarine Coastal and Shelf Science »

Estuarine Coastal and Shelf Science, Vol. 138, pp. 14-26.

Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: settling rate, size distribution and metals contamination characterization

B. Oursel[1,*], C. Garnier[1], I. Pairaud[2], D. Omanović[3], G. Durrieu[1], A.D. Syakti[4,5], C. Le Poupon[1], B. Thouvenin[6], Y. Lucas[1]

[1] Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France
[2] IFREMER, Centre de Méditerranée, Laboratoire Environnement Ressources Provence-Azur-Corse, BP 330, Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne-sur-Mer, France
[3] Ruđer Bošković Institute, Center for Marine and Environmental Research, PO Box 180, 10002 Zagreb, Croatia
[4]Aix Marseille Université, LCE - FRE 3416, équipe MPO, Europôle de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France
[5] Fisheries and Marine Science Department, Faculty of Sciences and Techniques, University of Jenderal Soedirman, Jl. HR. Boenyamin 708-Purwokerto, Indonesia
[6] IFREMER, Centre de Brest, DYNECO, DYNECO/PHYSED, BP 70, 29280 Plouzané, France

*Corresponding author. Tel.: +33 494142344; fax: +33 494142168; E-mail address: oursel@univ-tln.fr (B. Oursel)

Abstract

The evaluation of contaminant net fluxes from the coast to the open sea requires the study of terrigeneous particles behaviour and fate. We studied the particles issued from two small coastal rivers whose waters are mixed with treated wastewater (TWW) coming from the Marseille wastewater treatment plant (WWTP) just before discharge to the Mediterranean Sea. An experimental device was developed and used to investigate particles settling rates, size distribution and metallic contamination when mixing with seawater. The particles were sampled in flood deposits of rivers and outlets during rainy periods and in the outlet water during dry periods. The flood deposits were mainly composed of 50-200 µm-sized particles, higher metals content being observed in the finest fractions. Dry period particles showed the stronger influence of wastewater

inputs. Al, Ca, Cs, Li, Rb, Ti, and Tl were mainly of terrigeneous origin, whereas Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Mo, Ni, Pb, POC, Sb, Sn and Zn were of anthropogenic origin, issued from non-treated sewage, TWW or industrial waste. In seafloor sediments, all metals exhibited a continuous increase of concentration from the outlet to, at least, 800 m offshore. Implementation of settling particles characteristics in a 3D hydrodynamic and sediment transport model reproduced well the observed deposition of polluted particles in the coastal zone and indicated a non-negligible offshore export of the finest particles and their accompanying pollutants.

Keywords: Particles contamination, urban rivers, coastal zone, TWW, hydro sedimentation modeling

IV-2.1. Introduction

Trace metals are natural constituents of crustal materials. Some of them are essential to the biota, but all have the potential to be biologically toxic if their concentration exceeds certain levels. A wide range of trace metals may be generated throughout human activities, then discharged in rivers by soil erosion processes (depending on the nature of the watershed), throughout wastewaters (treated or not), throughout industrial activities *(Azimi et al., 2005)* and throughout agriculture *(Waeles et al., 2007)*.Trace metals may be brought by rivers to the coastal area by continuous, diffuse inputs or during flood events, then can accumulate in marine sediments. Their input in the water column and in sediments may be a threat to the quality of the coastal area *(Rocha et al., 2011 ; Weber et al., 2009)*. *Gobeil et al. (2005)* studying the Montreal (Canada) WWTP discharge in a large river, the St. Lawrence, have shown that the contribution of the treated wastewater (TWW) was not significant compared to the river metal budget, except for Ag. On the contrary, *Oursel et al. (2013)* have studied the Marseille (France) WWTP discharge in a small river and showed that, during baseflow periods, the river signature was hidden by the TWW input for most elements or compounds. This difference is due to the larger proportion of TWW discharge in the river stream in the case of Marseille with regard to Montreal (50% versus 1%, respectively). During flood events, significant amounts of trace metals are rapidly brought to surface aquatic system through runoff processes *(Di Leonardo et al., 2009 ; Elbaz-Poulichet et al., 2001 ; Nicolau et al., 2012 ; Rocha et al., 2011 ; Weber et al., 2009)*. In order to evaluate the impact of such inputs to coastal zones, previous studies have quantified contaminant fluxes at river mouth *(Michel et al.,*

2000; Nicolau et al., 2012; Ollivier et al., 2011; Statham et al., 1999), whereas others have focused on the contaminants fate in the mixing zone, identifying sorption-desorption processes or changes in chemical speciation *(Dassenakis et al., 1997 ; Elbaz-Poulichet et al., 1996 ; Millward et Liu, 2003 ; Waeles et al., 2005 ; Zwolsman et al., 1997)*. It is therefore necessary to study the fate of particulate pollutants in the coastal zone *(Millward et al., 1999)*, such studies requiring specific experiments.

The settling velocity of river particles in and beneath the river plume is difficult to measure because the fine material can flocculate rapidly in seawater. Indeed, during freshwater/seawater mixing the suspended matter are subjected to important changes in physicochemical properties of the water and their behaviour will depend on their nature, concentration and organic matter content *(Fugate et Chant, 2006 ; Thill et al., 2001)*. At local scale, the extension and direction of the dilution plume defines where particles settle or are exported depending on the river flow, tide, wind, currents and the morphology of the study area *(Alliot et al., 2003 ; Cugier et Le Hir, 2002 ; Naudin et al., 1997 ; Pairaud et al., 2011).* Once in the water column, metals can undergo quick desorption or reversely adsorption onto particles. Particles settle directly or after flocculation and accumulate in sediments, which therefore act as a metal sink: the quantification of metal content in surface sediments is consequently a first step to assess the degree of pollution of a marine environment *(Bay et al., 2003 ; Tessier et al., 2011)*. The grain size is one of the main factors that govern metals contamination in the particulate fraction, as the finest particles contain minerals (e.g. clays, oxides, sulfides, …) and particulate organic matter having strong affinity with metals. There is generally a marked inverse correlation between grain size and metal content in the sediment *(Forstner et Wittmann., 1979; Forstner et Patchineelum., 1980)*. It is therefore critical to quantify the particles size distribution and to assess their settling velocity in the mixing zone. In the last four decades, numerous techniques have been developed for in situ measurement of particles size and settling velocities *(Eisma et al., 1996)*. The Owen tube was for instance used since1971 to measure the settling velocity distribution of the suspended particulate matter (SPM). It consists in a tube sampler opened at both ends, which is lowered horizontally into the water, closed by trigger at the required depth then rotated vertically *(Dyer et al., 1996)*. The Quisset tube, adapted from the Owen tube, has been developed to determine the settling velocity of particles in the Elbe estuary *(Jones et Jago, 1996)*.These techniques, however, are poorly suited to a shallow plume that is not channelled through an estuary and can move quickly after wind and current

changes and their use was, to our knowledge, not associated to the determination of chemical properties in relation with particle size.

Moreover, only few studies focused on the Mediterranean area despite its high population density and its climate specificities. Marseille is an example of large Mediterranean city, where the city WWTP effluents are mixed with small rivers before being rapidly discharged at sea, without passing through an estuary *(Oursel et al., 2013)*.

In this context, through the adaptation of an instrumental laboratory device to separate particles accordingly to their settling velocity in seawater followed by the analysis of the elemental (minor, major and trace) content of each particle size fraction, the purposes of this study were (1) to investigate the physical and chemical characteristics of river/urban particles discharged to the coastal environment, (2) to relate the obtained results with the surface sediment quality in the coastal area and finally (3) to implement a 3D hydrodynamic *(Pairaud et al., 2011)* and sediment transport model *(Verney et al., 2013)* within the area to investigate the role of heavy rainfall events on the fate of contaminated particles.

IV-2.2. Material and methods

IV-2.2.1. Study site

The Huveaune River extends over 48.4 km long and runs through a watershed with an area of 523 km^2 which consists in karstic formation (60%) and detrital sediments. Land-use in the downstream part of the watershed is urban and industrial. The Jarret River extends over 21 km with a 102 km^2 watershed mainly urban and industrial.

In dry period, these two rivers merge in Marseille; the resulting water is mixed with the Marseille City WWTPs effluent, and then channelled by the Outlet 2 (Out2) to the sea at the Calanque of Cortiou (Fig. IV.1 and Fig. IV.10). This treatment plant, one of the largest in Europe ($1.7\ 10^6$ inhabitant eq.), uses both physical and biological treatment processes. During dry periods (~ 300 days), around 100 and 80 $Mm^3\ y^{-1}$ of TWW and river water, respectively, are discharged to the sea *(Le Masson, 1997*). *Oursel et al. (2013)* have evaluated the annual global SPM discharge to be around 3900 t, whose 840 t coming from rivers, highlighting the main contribution of the TWW in such conditions. During flood events, the Huveaune and Jarret river flows can overpass 60 and 16 $m^3\ s^{-1}$, respectively. As the maximal outlet discharge capacity cannot overpass 30 $m^3\ s^{-1}$, a significant part of rivers waters is channelled through the Huveaune former bed to the Prado's

beach (Fig. IV.1) during extreme events, i.e. when rainfall overpass ~40 mm h^{-1}. During rainy periods, around 4.1 and 9 Mm^3 y^{-1} of TWW and rivers waters, respectively, are discharged to the sea. *Le Masson (1997)* has evaluated the corresponding SPM discharge to 6500 t, 94% coming from rivers. On average, during flood events, 90% of Huveaune and Jarret waters (and SPM) are channelled through the outlet and only 10% are deviated through the Huveaune former bed. Additionally, discharge of untreated wastewater brought to the coastal zone between 456 and 1450 t y^{-1} of SPM, during the period 2001-2007 *(Jany et al., 2012a)*.

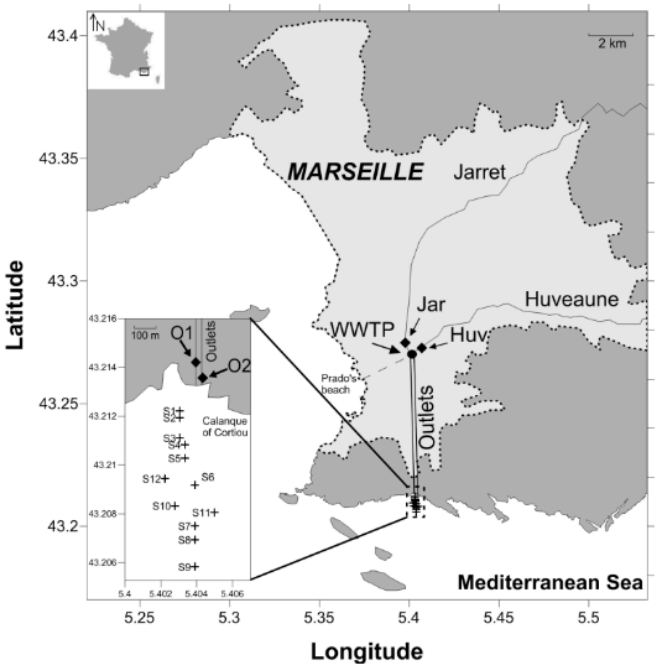


Figure IV.1: Map of the studied site: the dotted area represents the urbanized zone of Marseille, (inset) position of the sediment sampling sites. Sampling points: O: outlet; Jar: Jarret River; Huv: Huveaune River; S1 to S12: surface sediment sampling points.

Statistics on the 01/01/2009 to 31/08/2011 studied period (Météo-France) showed an average of 609 mm y^{-1} of rain distributed as follow: 304, 41, 12, 5and 3 d y^{-1} where rain was <1, 1-10, 10-20, 20-40 and >40 mm d^{-1}, respectively, which are typical values for a Mediterranean coastal area.

IV-2.2.2. Sampling and sample conditioning

Two types of samples were considered: (1) flood deposits sampled after a rain with the aim of characterizing most of the particles discharged to the sea during flood events and (2) suspended matter collected using a sediment sampler placed in the river flow *(Phillips et al., 2000)* in order to characterize the particles brought to the sea during base-flow periods.

IV-2.2.2.1. Rainy periods sampling

In order to characterise particle inputs to the Calanque of Cortiou, flood deposits were sampled after a rainy event on the 11/05/2009 at Outlet 1 (FDOut1) and on the 14/04/2011 at Outlet 2 (FDOut2). Outlet 1 is only active when the WWTP is by-passed (Fig. SI-4.1) due to an overflow of sewage/rain waters mixture due to the fact that the old Marseille centre has a non-separated sewage network which collects both wastewaters and runoff. The FDOut1 sample is thus likely to contain non-treated sewage particles, as also occurs in many southern Mediterranean coastal cities. In order to characterise particle inputs upstream the WWTP, flood deposits were sampled on 14/04/2011 after a rainy event in the Huveaune (FDHuv) and Jarret rivers (FDJar). The flood deposits were sampled manually, frozen at -18°C in the laboratory, subsequently freeze-dried and 2-mm sieved.

IV-2.2.2.2. Base-flow period sampling

Suspended particles during dry period corresponding to the river baseflow mixed with TWW were sampled in Outlet 2 (SPOut2) using a sediment sampler built by IFREMER according to Phillips et al. (2000). This 1 m long inox tube was installed in Outlet 2. *Phillips et al. (2000)* have shown that such device collects ~71 % of the total river particles, taking into account that the faster the river flow, the more fine particles pass throughout the system. After 1 month, the sampler water and SPM were collected in 10 L HDPE (high density polyethylene) bottles. Bottles were placed in the fridge at +4°C during one day for particles sedimentation. Then supernatant water was siphoned using a pump and wet particles were stored in 120 mL HDPE bottles, frozen at -18°C and subsequently freeze-dried. The maximal diameter of collected particles was 4 mm, corresponding to the diameter of the inlet hole.

In this study, the SPOut2 sample used corresponds to the sampling period from 11/04/2011 to 11/05/2011. During this month, only 30 mm of cumulative rainfall (Météo-France) were brought to rivers, which represented around 2% and 12% of the month total water and SPM discharge, respectively, accordingly to the recorded outlet flow and average SPM concentration during dry and rainy periods (data not shown). In such conditions, the SPOut2 sample can be considered as mainly representative of dry period particle inputs.

IV-2.2.2.3. Sediment sampling

Twelve surface sediments were sampled along a transect from the coast to the open sea at the Calanque of Cortiou (Fig.1) by divers. Sampled sediments were treated using the same protocol developed previously for flood deposits.

IV-2.2.3. Settling rates experiment

The experimental device was composed by a vertical Plexiglas tube (1 m long and 10 cm diameter), open on the top and equipped with a valve on the bottom to collect water samples. The tube was filled with 7 L of "clean" seawater sampled at 2 km offshore and 4 m depth *(Oursel et al., 2013)* and equilibrated during one day to obtain a homogeneous temperature of the water column (20°C). During flood conditions, SPM can exceed 1 g L^{-1} in tributaries (Jany et al., 2012). Accordingly, the experiments were performed using 7 g of dried particles (flood deposit or dry period particles) pre-wetted with few mL of milliQ water (Millipore 18.2 MΩ). Such mass also allowed to collect enough material to perform chemical analysis. After one day of wetting, particles were injected on the top of the system and the bottom 500 mL were successively sampled at 14 times (in log scale) ranging from 30 s to 5 days, so covering a large domain of settling rates and particles diameters *(Dyer et al., 1996)*. The 14 samples were immediately filtered (see part IV-2.2.4) and particles which had remained on the walls of the tube were collected in a 15th class corresponding to the fraction which cannot settle in the defined conditions.

Accordingly, settling velocity and particle diameter were calculated for the 14 classes (see part IV-3.1).

IV-2.2.4. Filtration protocols and filters treatment

A part of the collecting samples was filtered through 25 mm glass filters (Whatman GFF, 0.7 µm) for particulate organic carbon (POC) analysis. The filter treatment protocol for POC analysis is described in *Oursel et al. (2013).*

The remaining water was then filtered through 47 mm cellulose nitrate filters (Sartorius, 0.45 µm) for particulate elements analysis. Half of each filter was used to quantify major/minor/trace elements after microwave digestion (AntonPaar Multiwave 3000) in aqua regia (trace metal grade acids, Fisher Scientific) accordingly to a procedure previously validated *(Tessier et al., 2011)*. The second half of the filter was used to quantify particulate mercury.

IV-2.2.5. Mineralogical characterization

Mineralogical identification of dried sieved (2 mm) samples was done by X-ray diffraction (XRD) spectroscopy with Cu Kα radiation (Phillips, PW1200) on powder samples finely crushed in a tungsten carbide mill. Because of the low quantity of particles collected in the tube during dry period, the XRD analyse was not realized on SPOut2 sample.

IV-2.2.6. Batch experiments

As dissolved metals were not analysed from the settling rate experiment (due to the non-homogeneity of the water column inside the settling tube), an additional batch experiments were undertaken to study metal release from particles in seawater. Flood deposits and baseflow period particles samples were mixed to seawater in FEP bottles (SPM = 1 g L^{-1}). FEP bottles were placed on head-over-head agitation system (Reax 20, Heidolph) and aliquots were sampled at 15 min, 1, 6, 24 h and 5 days of mixing time using pre-cleaned syringe, then filtered through pre-cleaned 0.22 µm on-line filters (Sartorius). A first aliquot of filtrate (dissolved fraction) was stored in 60mL FEP bottles, acidified with 60 µL HNO_3 (supra pure 65%, Merck) and digested 2 h under UV-irradiation (Metrohm 705, 500 W) for further analysis of total dissolved metal concentrations *(Louis et al., 2009a)*. A second aliquot of filtrate was stored in 24 mL glass tube (Wheaton, equipped with Teflon/silicone septum) pre-calcinated 4h at 450°C, azidified with 25 µL 1 M NaN_3 (NaN_3> 99%, Aldrich) and kept at 4°C for further analysis of dissolved organic carbon (DOC).

IV-2.2.7.Sample chemical analysis

IV-2.2.7.1. Particulate phase characterization

IV-2.2.7.1.1. Particulate carbon forms

Total carbon (TC) contents were quantified from flood deposits, suspended particles and sediments using a TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu), coupled with a SSM-5000A module. The total and organic carbon contents were determined using the high-temperature (900°C) catalytic oxidation method with CO_2 IR detection *(Ammann et al., 2000 ; Callahan et al., 2004)*, calibrated using glucose (Analytical reagent grade, Fisher Scientific) with an accuracy of 0.1 mgC. For POC analyse, GFF filters were dried to constant weight at 60 °C, and then exposed to HCl fumes for 4 h to remove all the inorganic carbon *(Lorrain et al., 2003)*.

Particulate inorganic carbon (PIC) contents were quantified from flood deposits, suspended particles and sediments using the same analytical equipment after addition of H_3PO_4 (Analytical

Reagent grade 85%, Fisher Scientific) at 200°C followed by CO_2 IR detection, calibrated using $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (Shimadzu) with an accuracy of 0.1 mgC. Then, POC content was calculated by difference between total and inorganic carbon contents.

IV-2.2.7.1.2. Major elements

Major elements (Ca, K, Mg and Na) were analysed by a flame atomic absorption spectroscopy (VARIAN SpectrAA 800). The instrument was calibrated using standard solutions and flame was supplied with a mixing of acetylene (99.99%) and air. Major elements analysis was validated using certified reference material (MISSIPPI-03, Canada); obtained values remained within the certified limits.

IV-2.2.7.1.3. Minor and trace elements analysis

Particulate elements (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn) were quantified from the acid-digested filters by *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR ICP-MS* Element 2, Thermo Finnigan). The instrument was calibrated using standard solutions and an In was added as internal standard in each sample *(Lenoble et al., 2013)*. Quality control of HR ICP-MS measurements was checked by the determination of elements concentration on Certified Reference Material (SLRS-4 river water, LGC6187 river sediment, National Research Council Canada). All results presented good agreement with the certified data. Results obtained for LGC6187 (triplicate) are provided in Table IV.2, showing that the values obtained for most of the studied elements fall in 90-110 % of yield or in the required range of certified contents at the exception of V having slightly higher value.

IV-2.2.7.1.4. Particulate mercury

Mercury analysis was carried out using an automatic AMA-254 (ALTEC) analyzer. Filters were divided in few small pieces placed in a nickel nacelle and introduced into the system. The principle of the method is described in *Heimbürger et al. (2012)* and the detection limit of the method was 0.007 µg g^{-1}. To validate the method, mercury in a certified reference material (CRM) MESS-3 was daily quantified and results were in the range of the certified value (0.091 ± 0.009 µg g^{-1}).

IV-2.2.7.2. Dissolved phase characterization

IV-2.2.7.2.1. Dissolved Organic Carbon (DOC)

DOC concentrations were determined using the same TOC-V_{CSH} analyzer, calibrated using potassium hydrogenophtalate (Shimadzu) standard solutions, with an accuracy of 0.02 mgC L^{-1} *(Louis et al., 2009a)*. DOC analysis was validated using certified reference material (MISSIPPI-03, Canada); obtained values remained within the certified limits.

IV-2.2.7.2.2. Dissolved trace metals

Total dissolved metal concentrations were determined by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (Cd, Cu, Pb and Zn) and Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (Co and Ni) using fully automated analytical procedures previously described *(Louis et al., 2009a ; Omanović et al., 2006 ; Oursel et al., 2013)*.

Analysis were validated using certified "Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals" - CASS5 (NRC CNRC). All metal determinations remained within the certified limits.

V-2.2.8. Modeling of the fate of particulate pollutant released at Cortiou during a flood event

A 3D hydrodynamic *(Pairaud et al., 2011)* and sediment transport model *(Verney et al., 2013)* was implemented within the area to investigate the role of heavy rainfall events on the fate of contaminated particles, focusing on particulate Pb dynamics. Model functioning and input parameters are described in supplementary information SI-3. Briefly, the hydrodynamic part is based on the RHOMA configuration of the MARS3D ocean model developed by Ifremer *(Pairaud et al., 2011)* implemented from Rhône River to Cap Sicié (Fig. IV.8) with a 200m horizontal resolution orthogonal grid and 30 vertical sigma levels. The sedimentary transport part was implemented from the SiAM3D model *(Le Hir et al., 2011)*, with the sediment discretized in thin layers which are created or deleted based on net erosion/sedimentation at each time step. The model takes into account the various water sources from the city of Marseille: small urban rivers, storm water overflows and WWTP (Fig. IV.1 and IV.8). The flow from each input is defined using measured data provided by local authorities. Associated SPM concentrations were evaluated, depending on weather conditions, according to field measurements *(Jany et al., 2012a)*. Characteristics (proportion, settling velocity, pollutant content: Table IV.3) of 4 classes of particles were implemented in the model based on the results obtained in the present study (IV-2.3.3.1).

Modelling of particulate pollutant inputs and fate to the coastal zone was performed from the 12th of September to the 28th of October 2008, a period which included a strong rain event the 8th of October 2008 with a cumulated rainfall of 41 mm (at "MARSEILLE-OBS" Météo-France rain gauge) inducing an outflow increase from 3 to 45 m^3 s^{-1} at Cortiou (Fig. IV.9). The particulate Pb budget in the area was assessed for the Cortiou box (43.18N 5.35E / 43.22N 5.45E).

IV-2.3. Results and Discussion

IV-2.3.1. Mineralogical and elemental characteristics of flood deposits and baseflow suspended particles

The mineral proportions determined by XRD in the 4 flood deposits varied from 6 to 11% for clay minerals, from 15 to 31% for quartz and from 50 to 69% for carbonates (calcite and dolomite). The calcareous pattern of these flood deposits are due to the nature of the river watersheds and so mainly composed of particles carried in rivers by rainwater after soil weathering.

Elemental composition of the samples used for the settling rate experiment are summarised in Table IV.1. Elemental compositions are here after compared (1) to the particles discharged by the Rhône River during flood events (flow>1500 m^3 s^{-1}), considering that the Rhône River provides the most important discharge of particulate matter to the Mediterranean Sea *(Cathalot et al., 2013 ; Ollivier et al., 2011)*, (2) to the Montreal effluents, as an example of large city effluent with high WWTP contribution *(Gobeil et al., 2005)*, (3) to values obtained during baseflow periods at the Outlet 2 *(Oursel et al., 2013)* and (4) to the upper continental crust (UCC) average values *(Wedepohl, 1995)*.

Compositions of FDHuv, FDJar and FDOut2 samples were quite comparable, within a factor ranging from 0.5 to 2, for most of the elements excepting Pb that was more than 10-fold higher in the FDJar sample. The similar values between the two rivers reflect the similarities between their catchment areas. The similar values found between FDOut2 and rivers samples are likely due to the predominance at Outlet 2 of the river particles accordingly to higher river flow compared to WWTP effluent flow during flood events (see part IV-2.2.1.).

Site	POC	PIC	Ca	K	Mg	Na	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cs	Cu
	mg g^{-1}	mg g^{-1}	mg g^{-1}	mg g^{-1}	mg g^{-1}	mg g^{-1}	µg g^{-1}	mg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}
FDHuv	15	69	180	1.7	21	0.21	1.2	11	6.8	110	0.57	0.17	0.30	2.6	26	1.2	54
FDJar	25	71	200	1.5	17	0.24	0.23	9.6	3.1	180	0.54	0.19	0.34	2.8	47	1.0	43
FDOut2	37	60	170	2.2	22	0.24	0.78	15	7.8	140	1.1	0.31	0.68	4.2	48	1.7	58
FDOut1	140	30	160	2.2	20	0.30	3.6	8.8	9.0	800	0.47	6.5	2.1	7.9	74	1.2	240
SPOut2	150	55	76	3.6	13	0.64	1.3	16	4.6	110	0.72	3.0	0.72	3.1	32	2.1	130
Rhône River (Ollivier et al., 2011; Cathalot et al., 2013*)	19*		130	17	8.7	3.6		57		370		0.89	0.57	13	88	8.9	43
sd or (min-max)	*5*		*(57-160)*	*(13-21)*	*(6.8-12)*	*(1.7-5.8)*		*(45-69)*		*(290-600)*		*(0.36-3.2)*	*(0.28-0.88)*	*(9.5-18)*	*(63-120)*	*(6.3-15)*	*(26-69)*
Montreal Effluents (Gobeil et al., 2005)							56	30	5.5	350		2.9	5.4	2.8	160	0.21	670
sd							*15*	*22*	*3.1*	*240*		*1.5*	*2.7*	*1.7*	*41*	*0.19*	*190*
Out2 baseflow period (Oursel et al., 2013)	240	54	100	5.2	11	0.7	4.9	15	7.3	220	0.51	9.8	1.5	7.4	99	2.9	420
(min-max)	*(78-420)*	*(34-65)*	*(50-170)*	*(4.3-6.0)*	*(5.8-16)*	*(0.30-1.4)*	*(0.62-32)*	*(3.2-66)*	*(3.8-19)*	*(100-540)*	*(0.038-2.1)*	*(1.3-18)*	*(0.37-5.1)*	*(1.5-130)*	*(15-1200)*	*(1.3-5.9)*	*(58-1600)*
UCC (Wedepohl K.H, 1995)			29	29	13	26	0.055	77	2	670	3.1	0.12	0.10	12	35	5.8	14

Site	Fe	Hg	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sn	Sr	Tl	Tl	U	V	Zn
	mg g^{-1}	ng g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	mg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}	µg g^{-1}
FDHuv	9.5	180	14	240	0.81	16	60	13	0.8	18	300	0.62	0.06	1.1	22	160
FDJar	7.2	86	13	180	3.0	23	740	12	0.8	4.4	370	0.51	0.07	0.92	20	210
FDOut2	13	370	18	250	2.3	31	79	18	0.8	9.3	310	0.67	0.09	1.2	27	260
FDOut1	40	3500	14	350	4.6	65	1700	11	4.3	24	220	0.32	0.17	1.1	23	3300
SPOut2	12	360	19	150	3.2	21	48	20	1.8	13	290	0.18	0.11	1.0	28	300
Rhône River (Ollivier et al., 2011; Cossa and Coquery, 2005**	27	480**		690		45	45	100	1.9		390	2.9		10	97	170
sd or (min-max)	*(21-36)*			*(410-1200)*		*(36-62)*	*(22-110)*	*(75-140)*	*(0.82-5.0)*		*(270-490)*	*(1.7-3.5)*		*(1.9-20)*	*(78-140)*	*(107-310)*
Montreal Effluents (Gobeil et al., 2005)	47			108	7.8	21	42	0.86			140			1.2	14	480
sd	*46*			*40*	*4.2*	*7.4*	*16*	*0.52*			*48*			*0.33*	*8.8*	*14*
Out2 baseflow period (Oursel et al., 2013)	31	1500	20	320	12	160	83	28	1.5	21	350	0.41	0.15	1.1	25	1000
(min-max)	*(8.5-55)*	*(250-3200)*	*(5.0-86)*	*(130-830)*	*(1.5-170)*	*(10-3800)*	*(38-340)*	*(12-68)*	*(0.47-5.01)*	*(6.0-53)*	*(150-890)*	*(0.10-1.2)*	*(0.07-0.27)*	*(0.50-2.1)*	*(2.5-73)*	*(240-3600)*
UCC (Wedepohl K.H, 1995)	31	56	22	530	1.4	19	17	110	0.31	2.5	320	3.2	0.75	2.5	53	52

Tableau IV.1: Elemental composition of the samples used for the settling rate experiment compared to the Rhône River (flow>1500 m^3 s^{-1}, *Cossa and Coquery, 2005 ; Ollivier et al., 2011; Cathalot et al., 2013*), to the Montreal effluents *(Gobeil et al., 2003)*, to the Marseille outlet under dry conditions *(Oursel et al., 2013a)* and to the Upper Crust Continent (*Wedepohl K.H., 1995)*.

When compared to rivers values, the values obtained for the FDOut1 sample indicated a contamination with regard to most trace metals and metalloids. Bi, Hg, Pb and Zn values were for instance 16- to 30-fold higher when crustal elements (e.g. Al, Li, Rb, Ti) fell in the same range of value than on rivers. This contamination can be related to bypassing of non-treated wastewater in Outlet 1 during flood events (Fig. IV.10), permitting deposit of contaminant-rich particles that would have normally been removed during the WWTP process by particles sedimentation *(Buzier et al., 2011)*.

The POC content in the Huveaune and Jarret rivers (1.5-2.5%) was in the same range of concentrations as in the Rhône River *(Cathalot et al., 2013)*, but low when compared to FDOut2, FDOut1 and SPOut2 samples (2-, 7.4- and 7.9-fold less respectively), signature of high organic matter inputs by TWW, noticeable even in flood conditions.

Considering other elements, most values obtained for the Huveaune and Jarret rivers were slightly lower (in average 0.6 times lower) than in the Rhône River. The Al content, however, was around 6-fold lower than in the Rhône particles, indicating a lower proportion of the fine fraction that impacts most of trace metal contents *(Roussiez et al., 2005)*. To better compare contamination status between rivers, it is therefore convenient to perform a normalization to Al content or other elements such as Fe, Ti, Th… *(Larrose et al., 2010 ; Reimann and de Caritat, 2005 ; Vystavna et al., 2012)*. Here, Al-normalized values (data not shown) showed that Ba, Bi, Co, Cs, Fe, K, Mn, Na, Rb, Ti and V contents in the FDHuv, FDJar and FDOut2 samples presented levels comparable to the Rhône River particles and to the UCC values, indicating a likely crustal origin. The Sb Al-normalized value was 2-fold higher than the Rhône River particles value and 12-fold higher than the UCC value, indicating a significant contamination of the Huveaune and Jarret rivers. The Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Sr and Zn Al-normalized values were 4- to 10-fold higher than the Rhône River particles values. These high values reflect the calcareous signature of Huveaune and Jarret watersheds for Ca, Mg and Sr and a significant anthropogenic contamination for the other considered elements.

Regarding the FDOut1 samples, Ba, Co, Cr, Fe, Hg, Sb values were from 4- to 15-fold higher and Bi, Cd, Pb, Zn values respectively 47-, 24-, 240-, 126-fold higher than for the Rhône River particles, confirming the high contamination status of these samples likely due to a WWTP bypass.

Suspended particles collected during baseflow periods at Outlet 2 (SPOut2) were slightly less contaminated, but remaining in the range of variability of the baseflow periods values measured at Outlet 2 by *Oursel et al. (2013)*. Consequently, elements content values of SPOut2 were close

to those of FDOut2 excepting the POC and Cu contents which were respectively 4- and 3-fold higher. For most of elements, the SPOut2 values were in the same range of concentration than those observed in the Montreal WWTP effluent particles (Table IV.1). Ag was considered as typical of urban input by *Gobeil et al. (2005)*, recording 56 µg g^{-1} in the Montreal effluent. In the present study, Ag ranged from 0.62 to 32 µg g^{-1} at Outlet 2, where the WWTP signature is roughly divided by 2 during baseflow due to river inputs *(Oursel et al., 2013)*, which confirms the significant input of this element by urban TWW.

Finally, for each sample the sum of Ca, Mg and PIC contents was consistently close to the calcite and dolomite content obtained by XRD analysis.

IV-2.3.2. Data statistical analysis

A statistical analysis (PCA, Principal Component Analysis) was applied to 116 samples issued from the present study (collected particles, settling experiment, marine sediments) and from *Oursel et al. (2013)* (baseflow suspended particles from Outlet 2). The two first factorial axes explained 50.60% of the total variance (PC1: 36.95%; PC2: 13.65%) (Fig. IV.11). Additionally, as Al can be considered as a reference for terrigeneous particles, elements contents were plotted as a function of Al content (Fig. IV.2). These visualizations allowed identification of 4 groups of elements having similar behaviours.

The 1st group was composed of Al and Cs, Li, Rb, Sr, Ti, elements typically terrigeneous having a good correlation with Al (R^2>0.41); Rb is given in Fig. IV.2A as an example. Suspended particles from baseflow periods had higher content for these elements than marine sediments; flood deposits were in between. Such patterns can be explained by a higher proportion of Al-rich particles in baseflow samples than in flood samples, while low values in marine sediments reflect dilution by calcitic autochthonous particles, as currently observed in coastal areas *(Tessier et al., 2011)*. Cs, Ti and Rb were in the same order of concentrations than in UCC (Table IV.1), higher values for Li and Sr being related to the calcareous watersheds and soils *(De Vos et al., 2006)*.

The 2nd group was composed of As, Ba, Fe, Mo, Pb, Sb, Zn, all uncorrelated with Al (R^2<0.06). Among these elements, Ba and Fe, Pb and Zn presented a good correlation one with each other (R^2>0.69). This group is likely to reflect the affinity of elements for Fe-oxides, regardless of terrigeneous origin because Fe (mainly as $FeCl_3$) is currently used as flocculent in the WWTP process *(Buzier et al., 2006 ; Buzier et al., 2011 ; Poon et Chu, 1999)*. As an example, points corresponding to low Al content associated to high Fe content in Fig. IV.2B correspond to

FDOut1 and SPOut2 samples. Regarding As, *Cancès et al. (2005)* and *Lenoble et al. (2012)* shown that As^V (the main fraction in oxic conditions) is dominantly sorbed/coprecipitated on/with Fe oxides, a minor fraction of As^V remaining associated with clay minerals and/or Al hydroxides.

The 3rd group, composed of Ag, Be, Bi, Cr, Cu, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Sn and V represents elements or compounds having a weak or moderate correlation with Al ($0.07<R^2<0.39$). Among these elements, Cr, Co and Ni presented high correlations one with each other ($R^2>0.87$), possible signature of common behaviour or origin, as cements manufacturing, *(Frias et Sanchez de Rojas, 2002)*.

These two last groups can correspond to both contamination of river watershed and contamination by TWW and can be related to differential affinity with carrying phases.

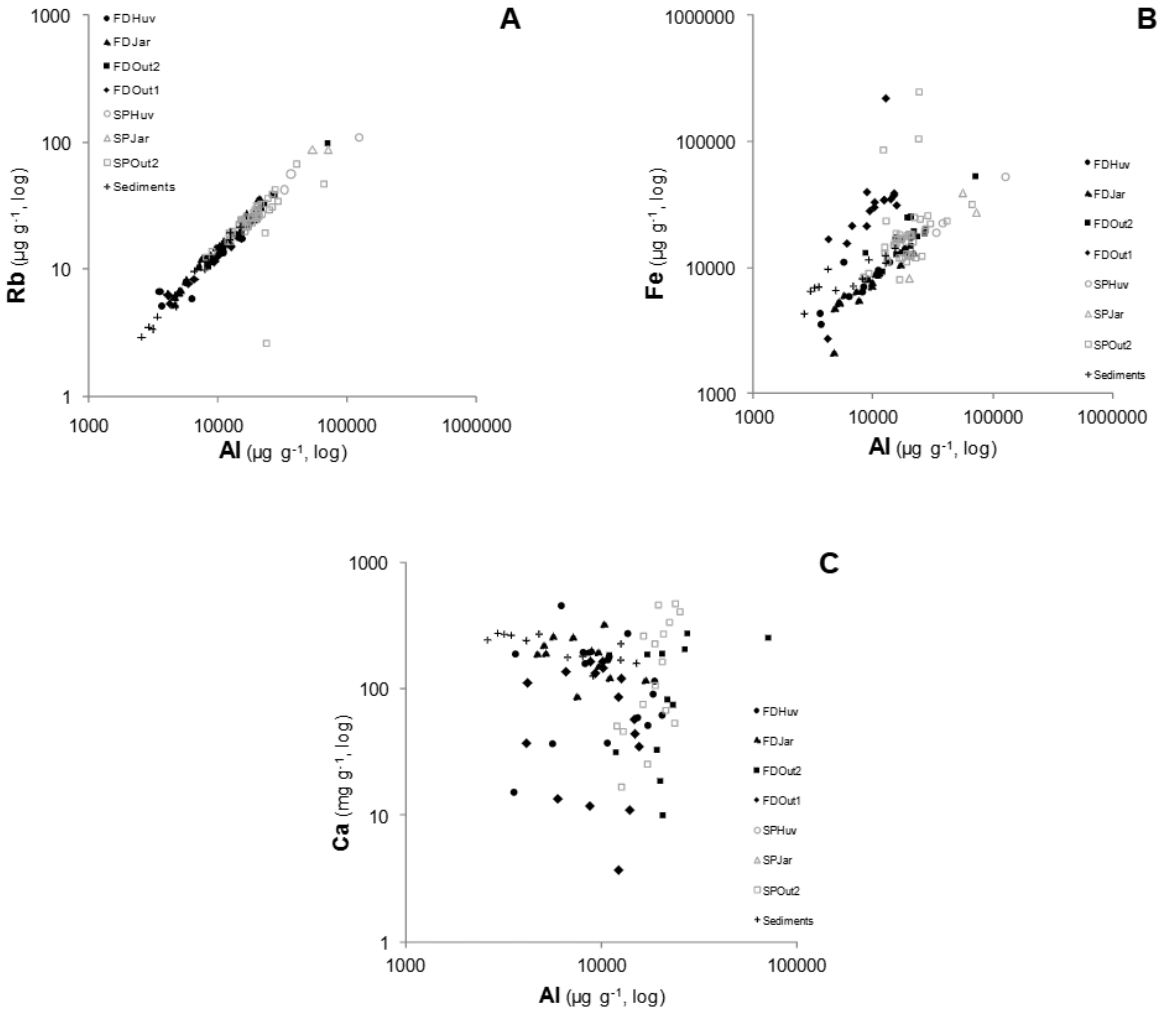


Figure IV.2: Variation of Rb (A), Fe (B) and Ca (C) contents as a function of Al content for dry period samples (open symbols), wet period samples (full symbols) and sediments (+).

A 4th group was composed of Ca and PIC which had no correlation with Al but a good correlation one to each other. These elements signed the calcareous river watersheds or the marine calcitic particles (Fig. IV.2C).

Cd, located close to the center of the correlation circle, exhibited no significant correlation (R^2<0.04) with any other elements.

IV-2.3.3. Settling rates experiments

IV-2.3.3.1. Settling rates and element distribution between particles

The distribution of particles as a function of the settling rate is given in Fig.IV.3. Additionally an experiment was done using FDOut2 sample sieved at 63 µm and the same distribution of particles was obtained as a function of the settling rate (data not shown). For the 5 samples, 75 to 85% of the sample weight was comprised of particles whose settling rate was higher than 4 mm s^{-1}, corresponding to particles which had an estimated diameter higher than 70 µm, and 0.2 to 7.6% of the sample weight was comprised of particles with settling rate was lower than 4 µm s^{-1}, corresponding to particles which had an estimated diameter below 2.2 µm. Part of the large particles can result from flocculation processes in seawater *(Manning et al., 2010)*.

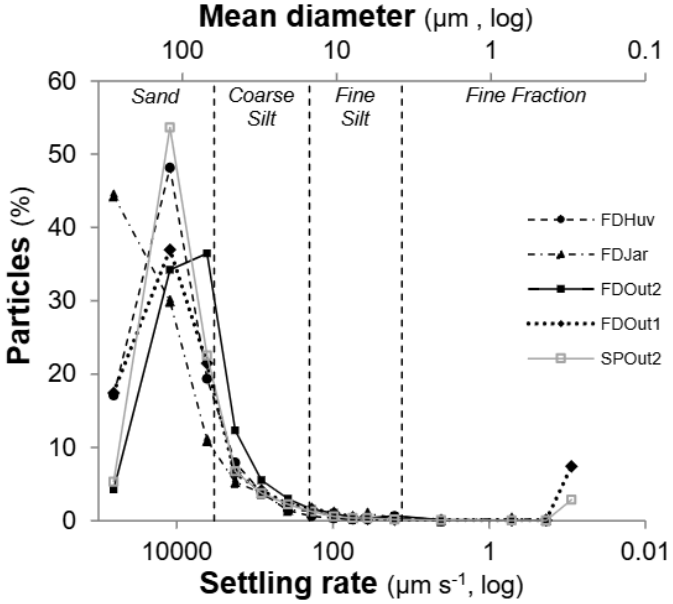


Figure IV.3: Variation of the percentage of particles for each class as a function of their settling rate and calculated diameter.

The element contents in particles as a function of the settling rate showed four types of pattern. The Ca content was highest in high settling rate particles and decreased with decreasing settling rate (data not shown), Ca was thus mainly contained in large calcitic particles issued from erosion within the calcareous catchment area. The distribution of elements identified as typically terrigeneous (Al, Cs, Li, Rb, Sr, Ti, Tl) exhibited sigmoidal curves; Al is given as an example in Fig. IV.4A. Most metals (Ag, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn) showed increasing contents with decreasing settling rates; Cu is given as an example in Fig. IV.4B. The fine fraction, mainly composed of clay minerals and oxi-hydroxides, is effectively known to concentrate metals by adsorption on high specific surface particles *(Villaescusa-Celaya et al., 2000)*. Ba, Be, Co, K, Mg, Mn, Sb, Sn and U content distributions were roughly constant over the whole range of settling rates; Sb is given as an example in Fig. IV4C. The POC distribution increased from large to fine particles for the SPOut2 sample but exhibited bell-shaped curve for other samples.

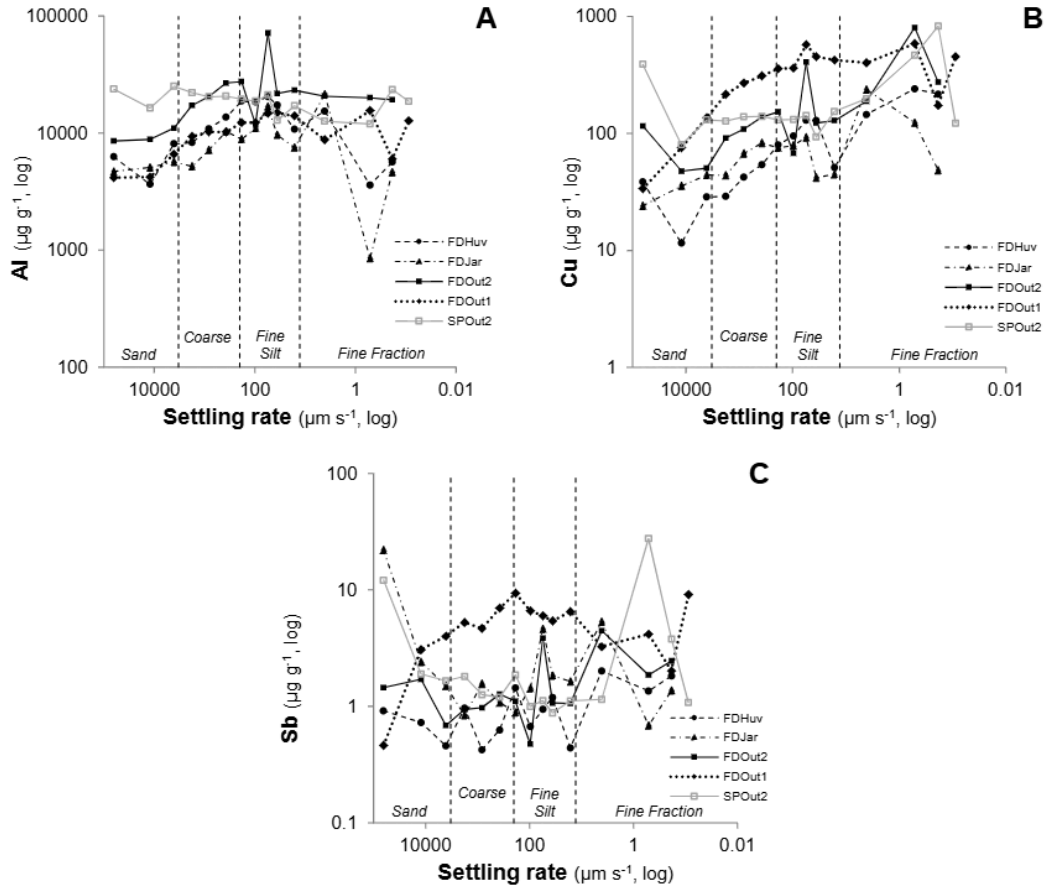


Figure IV.4: Distribution of Al (A), Cu (B) and Sb (C) contents for each class as a function of their settling rate.

The element distribution as a function of the settling rate at 20°C was calculated for each element by multiplying the element content by the SPM concentration for each fraction; Cu is given as an example in Fig. IV.12. For a better understanding of the results, element distributions were reduced to between 4 size classes of particles based on the Udden-Wentworth sediment grain size scale, according to *Leeder (1982)* and *Bainbridge et al. (2012)*: (1) sand particles (S), whose settling rate and diameter were higher than 3.3×10^{-1} cm s^{-1} and 63 µm, respectively; (2) coarse silt particles (CS),whose settling rate were between 2.0×10^{-2} and 3.3×10^{-1} cm s^{-1} and diameter between 15.6 and 63 µm, respectively; (3) fine silt particles (FS), whose settling rate were between 1.3×10^{-3} and 2.0×10^{-2} cm s^{-1} and diameter between 3.9 and 15.6 µm, respectively; (4) fine fraction particles (FF), whose settling rate and diameter were lower than 1.3×10^{-3} cm s^{-1} and 3.9 µm, respectively. Settling rate, SPM proportion and elements content of each fraction for the 5 studied samples are summarized in Table IV.4. The element distributions between each fraction are given in Fig.IV.5 and Fig. IV.13, and classed by increasing contamination of the fine fraction.

FDJar, FDHuv, FDOut2 and SPOut2 samples exhibited similar distributions; FDOut2 is given as an example in Fig. IV.5A and for FDJar, FDHuv and SPOut2 samples graphs are plotted in Fig. IV.13A, B and C, respectively. Although the fine fraction was the most concentrated for most elements – and for all metals – the contribution of S and CS to the total contamination was the highest for all analysed elements because of the high contribution of the sand fraction to the sample weight. For all elements, more than 80% of the total load was contained in S plus CS. Contrarily, *Bainbridge et al. (2012)* observed in an Australian river flood plume that more than 70% of the total load was contained in FF plus FS. Here the relatively high metal load in coarse fractions could be due to flocculation of fine particles in seawater. The Pb, Cr, Mo, Bi, Zn and Ni FF contributions were higher in FDHuv than in FDJar although lower total contents in FDHuv than in FDJar (Table IV.1), which indicates different sources of contamination for the two rivers.

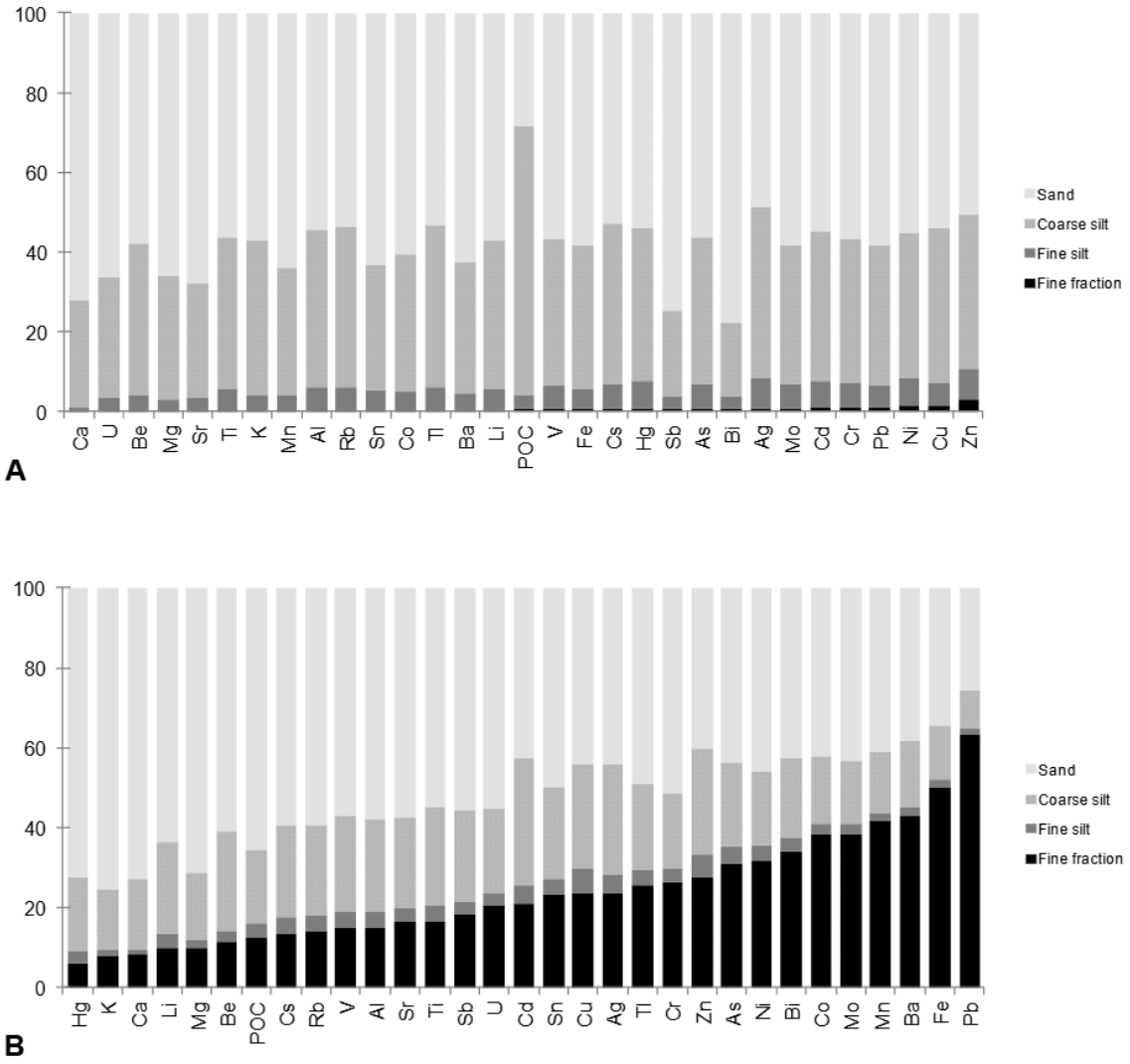


Figure IV.5: Distribution of the percentage of element contents in each fraction for FDOut2 (A), and FDOut1 (B) samples.

The FDOut1 experiment exhibited a different distribution, with all elements a higher proportion of FF (Fig. IV.5B). 7.4% of the total SPM had not yet sedimented after 5 days, most probably because of a higher proportion of organic particles issued from sewage bypassing. Such particles are likely to remain in the surface layer of the plume and to be exported to the open sea with their contaminants load (more than 60% of the total Pb for instance). Under normal conditions, such particles would have probably been partly eliminated in the WWTP by flocculation after $FeCl_3$ addition *(Buzier et al., 2006)*.

IV-2.3.3.2. Settling rates and sedimentation at sea

The fate of particles at sea was addressed by characterizing the marine surface sediments in front of Cortiou. Distribution of element contents in these sediments as a function of the distance from the outlet presented three main patterns (Fig. IV.6). (1) Ca and PIC contents decreased from the outlet to 400 m offshore then increased from 400 to 800 m offshore. This confirmed that the large calcitic particles were sedimented within 400 m from the outlet. The Ca content increase after 400 m is likely due to marine autochthonous calcite. (2) Mg and Mn exhibited constant values from 0 to 800 m, which indicates a negligible or similar input from the suspended matter brought at the outlet and the marine organisms. (3) All other elements exhibited a significant increase from the outlet to at least 800 m offshore; Pb is plotted in Fig. IV.6 as an example. Such pattern is related to the fact that these elements are mainly contained in finer fractions that settle slowly with regard to the plume and seawater 3-D velocity field.

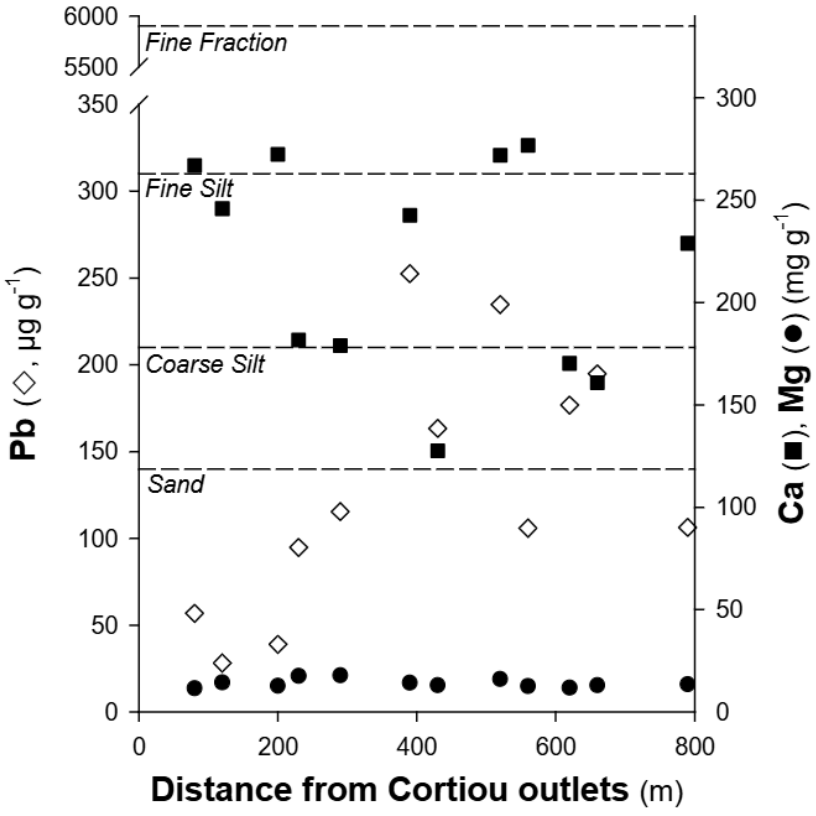


Figure IV.6: Distribution of Pb, Ca and Mg contents in surface marine sediments as a function of the distance from the Cortiou outlets. The dotted lines represent the mean values of Pb contents in the 4 particles fractions from 3D hydrodynamic and sediment transport modeling (Table IV.3).

Additionally, trace elements concentrations in seafloor sediments were compared to the French action levels (N1 and N2) concerning dredged marine and estuarine sediment *(JORF No. 184, 10-08-2000)*. Below the N1 level, the potential environmental impact of dredged sediment deposited onshore is considered neutral or negligible. Between levels N1 and N2, further investigation may be necessary. Above the N2 level, an impact on the environment is demonstrated. For trace metals, As and Cr, were between the N1 and N2 levels and Hg, Cu, Cd, Pb and Zn over-passed the N2 level by a factor 7, 2, 1.4, 1.2 and 1.4, respectively, in sediments sampled between 400 and 800 m from the outlet. Such urban impact on estuarine sediments was evidenced in other studies *(Feng et al., 1998 ; Radakovitch et al., 2008)*.

IV-2.3.4. Evaluation of the fate of particulate Pb input to the coastal zone during a flood event by modeling

The studied rain event (8th of October 2008) discharged to the coastal zone ~1.9 Mm^3 of water (accordingly to the measured flows), ~650 t of SPM and ~170 kg of particulate Pb (values evaluated from the SPM vs. flow relationships (Table IV.3) and considering the proportion of the 4 fractions of particles and their Pb content (Table IV.4)). This last value, compared to the ~300 kg y^{-1} of particulate Pb discharged during dry weather at Cortiou *(Jany et al., 2012a ; Oursel et al., 2013)*, confirmed the importance of pollutant inputs to the coastal zone from strong rain events in Mediterranean areas *(Nicolau et al., 2012)*. Results on the fate of particulate Pb in the Cortiou box (Fig. IV.8) obtained with the 3D coupled RHOMA model are summarized in Table IV.3 and illustrated on Fig. IV.7 for deposition on seabed sediment of particulate Pb in CS, FS and FF fractions 4 days after the studied rain event. In comparison, similar maps simulated 1 day after the rain event are provided in Fig. IV.14 and clearly show the importance of local hydrodynamic, governed by offshore current and wind, on the fate of particles and associated pollutants.

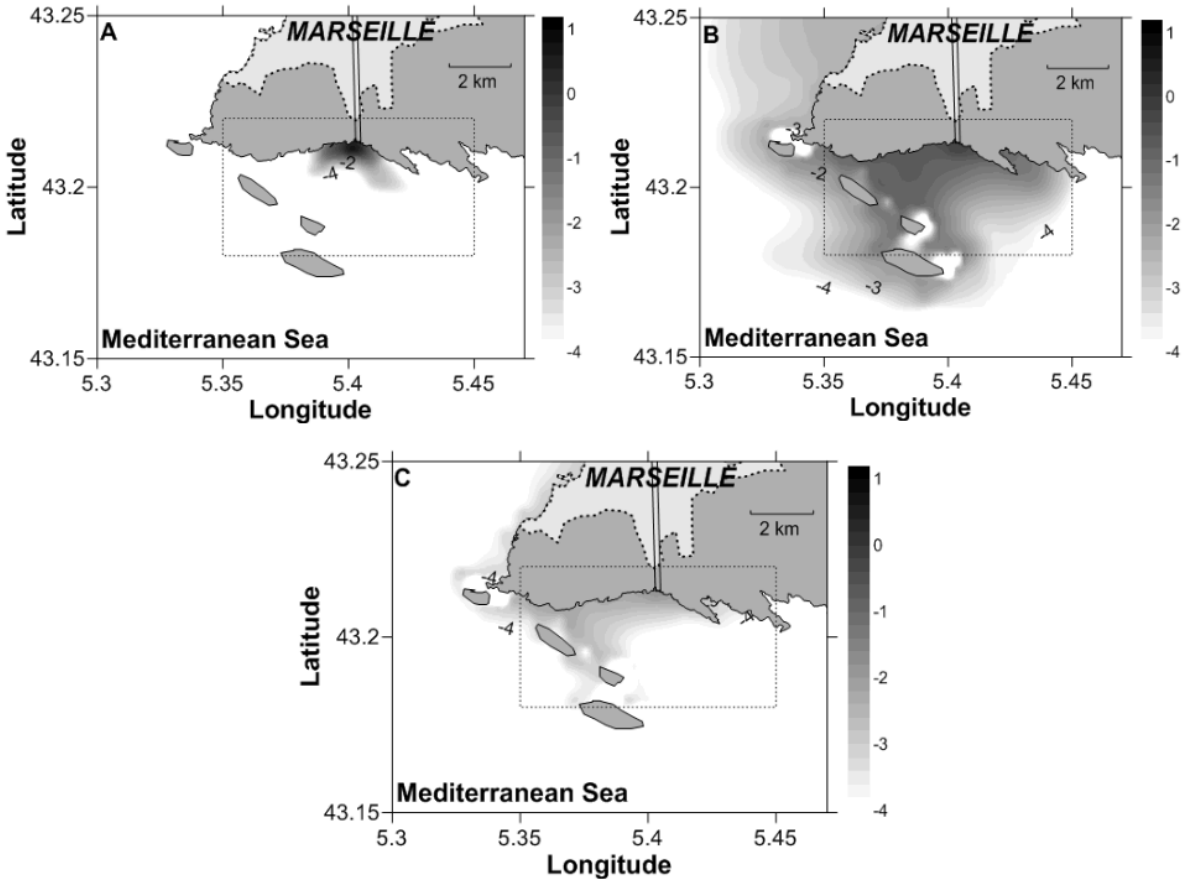


Figure IV.7: Maps of particulate Pb deposition on seabed sediment for (A) coarse silt, (B) fine silt and (C) fine fraction (as percentage of the total particulate Pb discharged to the coastal zone for each fraction, expressed in log10) 4 days after the rain event of the 8th of October 2008.

The S and CS fractions constituted 83% of the total SPM discharge which brought to the coastal zone 49% of the total Pb, S being totally deposited on seabed sediment in vicinity of the outlet and CS in the Cortiou box after 4 days (Fig. IV.7A). FS particles (Fig. IV.7B) are partly trapped in sediments (23%) or in the water column (11.5%) and mainly exported offshore (65.5%). Finally, FF represented only 14% of the total SPM but 47% of the total Pb brought by this rain event. Accordingly to their weak settling rate both lowering their settling efficiency and enhancing influence of resuspension events (waves, hydrodynamic), these particles were totally exported offshore (99.5%), only a small fraction remaining on seabed sediment (Fig. IV.7C). Results from this modelling also confirmed the observed Pb content distribution in surface sediments sampled from Cortiou outlet to 800m offshore (Fig. IV.6). Indeed, considering the average Pb content of each of the 4 particles fraction and their respective fate in the studied area

(Table IV.3), increases of measured Pb content (from 28 to 250 µg g^{-1}) in surface sediments is most probably due to the deposition of S and CS, whereas the highest Pb content determined for FS and FF were not observed in surface sediments as they remained in the water column or were exported to the open sea. Consequently, if such urban inputs clearly affect the sediment quality locally, they also have a non-negligible influence on the water column due to the exportation of polluted particles offshore.

IV-2.3.5. Element release in seawater

The percentage of metal released from the initial sample after 15 min, 1 h, 6 h, 24 h and 5 days of contact time with "clean" seawater was calculated. An example is plotted for Cu on Fig. IV.15, the percentages represent the Cu concentration in the solution divided by the Cu concentration in the corresponding initial sample (determined after acid and UV digestion).

The metal release resulted from the balance between two opposite processes: (1) metal mobilization due to ionic exchange or degradation of organic complexes and (2) metal re-adsorption on existing or newly formed solid phase *(Shulkin et Bogdanova, 2003)*, both processes depending on the nature of the solids, the particles size, the pH of the solution, the solid/liquid ratio (S/L) and the considered metal *(Cantwell et al., 2008 ; Hatje et al., 2003)*.

Cu, Co, Ni and Zn exhibited similar release patterns, with a maximal release between 4 and 30%, whereas Cd exhibited a higher release, between 11 and 100%, and Pb a release lower than 1.1%. *Shulkin et Bogdanova (2003*) observed similar Cd and Pb behavior when studying mobilization of riverine SPM in seawater. High release of Cd, however, is well documented and corresponds to the formation of stable and soluble chlorocomplexes from particle-desorbed Cd *(Dai et Martin, 1995 ; Waeles et al., 2008 ; Wang et Liu, 2003)*.

For all samples the metal release increased with contact time. Metal release was still occurring between 1 and 5 days, though with slower kinetics, indicating that the plume particles are able to release dissolved metals in the water column more than 24 h after discharge at sea. Particles can thus continue to release metals after their sedimentation or may release metals after surface sediment resuspension, e.g. during storms events. Similar kinetics were observed by *Hatje et al. (2003)* studying metal desorption in seawater from an estuarine sediment.

Samples FDHuv, FDJar and FDOut2 had similar behavior one to each other. The FDOut1 sample, although having higher metal concentrations than other samples, exhibited the lowest total release (11% for Cd and less than 5% for other metals). As this sample was likely

contaminated after WWTP by-passing, this would indicate a low metal lability from non-treated sewage particles. Compared to the present results, results of the 18/04/2012 campaign (by-pass of WWTP) published in *Oursel et al. (2013)* showed a higher metal released in the dissolved phase especially when samples were directly filtered on field. To the contrary, the SPOut2 samples that have a characteristic TWW signature exhibited the highest release for all metals, up to 100% for Cd. This indicates a higher metal lability from particles issued from the WWTP, likely due to changes in particles nature and reactivity through the treatment processes (Buzier et al., 2006). *Oursel el al. (2013)* published results of remobilization experiment designed to simulate mixing of outlet effluent with seawater during dry period. In the salinity gradient, the release of Cd was up to 100% after 6h of mixing as it is found here. However, *Oursel et al. (2013)* observed that dissolved Co and Ni were adsorbed onto particles in the salinity gradient, showing a non-conservative behaviour. These differences are most probably related to the different S/L ratio, as the lower is the ratio the more released is the metal.

IV-2.4. Concluding remarks

Most studies dedicated to Mediterranean rivers input to the sea focused, on the one hand, on metal content in SPM and, on the other hand, on physical properties of suspended particles in estuaries. Here we investigated both chemical properties – metal content and metal release in the mixing zone – and physical properties – particles settling rate.

Metal and POC contents in river sediments were comparable to the values observed in other small coastal Mediterranean rivers and, at the TWW impacted outlet, comparable to the values observed in effluents of other large cities such as Montreal.

Al, Ca, Cs, Li, Rb, Sn, Ti and V were mainly of terrigenous origin while Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Mo, Ni, Pb, POC, Sb and Zn were of anthropogenic origin as non-treated sewage, TWW or industrial waste. Many elements showed concentrations over the N2 French action level.

Although the fine fraction was the most concentrated for most elements (and for all metals) the contribution of the sand and the coarse silt fractions to the total contamination was the highest for all analysed elements.

A non-negligible part of metals could be exported to the open sea (e.g. more than 60% of total Pb) due to non-settable contaminated particles (FDOut1 sample). This type of behaviour,

due to non-treated urban particles, could also be observed along the Mediterranean coast especially in countries where WWTP are not set up.

Metal desorption kinetics in the mixing zone depended on the metal type and on the particles origin. Particles issued from the WWTP exhibited higher desorption and desorption rates than particles issued from non-treated sewage. Metal desorption still occur more than 24 h after mixing, indicating that the transfer of polluted fine particles to the open sea is most probably accompanied by a non-negligible pollutant release to the dissolved compartment, amplifying potential harmful effects to marine organisms.

In seafloor sediments, all metals exhibited a significant increase from the outlet to, at least, 800 m offshore indicating that the considered elements were partly contained in fractions that settles slowly with regard to the plume and seawater 3-D velocity field.

Implementation of settling particles characteristics in a 3D hydrodynamic and sediment transport model allowed evaluating the fate of particulate Pb in the studied area during a flood event, which confirmed the observed deposition of polluted particles in the coastal zone but also indicated a non-negligible export offshore of the finest particles.

Acknowledgments

The authors would like to thank all people who participated at sampling campaigns, for their help in samples preparation. The authors would also like to thank "IFREMER" (Dr. M. Zebracki, Dr. D. Cossa), "Météo-France" (Y. Bidet), "SERAM" (A. Queau), and "DEA" of Marseille city (Z. Djelalli) for access to the study site, material installation, flow and rainfall values, meteorological data at the Marseille observatory station ("GIRAC-PACA" project).The authors would also like to thank the team of Pr. H.-R. Pfeifer (CAM, Lausanne) for XRD analyses and the team of Pr. P. Doumenq (LCE, Aix-en-Provence) for sediments sampling campaign.We thank R. Verney (IFREMER, Brest) for his work in modeling sedimentary processes.

This collaborative work and B. Oursel Ph.D. were financially supported by the "ANR CES MARSECO" and the "GIRAC-PACA" projects (FUI, TPM, Région Provence Alpes Côte d'Azur); this study was part of the "MerMex-WP3-C3A" and international "IMBER" projects. The modeling work was funded and performed under the "METROC", "GIRAC-PACA", "EC2CO MASSILIA", "MerMex-WP3-C3A" and "PERSEUS FP7" projects.

IV-3. Supplementary information

IV-3.1. Calculation of settling velocity and corresponding particle diameter

As it was described previously *(Ela et Leckie, 2000 ; Johnson et al., 1996 ; Mantovanelli et Ridd, 2006)*, the settling velocities (w_s,in m s^{-1}) of particles were governed by the Stokes' law (Eq. SI-1.1):

(Eq.SI-1.1) $$w_s = \frac{2 \times g \times (\rho_s - \rho_w)}{9\,\mu} \times r^2$$

where: g is the gravitational acceleration (in m s^{-2}), ρ_s and ρ_w the solid and water densities respectively, μ the fluid's dynamic viscosity (in kg m^{-1} s^{-1}) and r the equivalent particle radius (in m). As the exact solid density of particles was unknown, the one of Quartz was used as a reference (ρ_s= 2650 kg m^{-3}). The fluid's dynamic viscosity was calculated for seawater after temperature correction (e.g. 1.07.10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} at 20°C).

In this study it was possible to calculate the settling velocity using the height of the water column (H_{wc}, in m), and the corresponding sedimentation time (t_s, in s) (Eq. SI-1.2):

(Eq. SI-1.2) $$w_s = \frac{H_{wc}}{t_s}$$

It has to be noticed that particles collected at the bottom of the water column are a mixture of particles settled or remaining in suspension in the sampling zone (i.e. the last ~7 cm of the water column) at the sampling time. Therefore an average height is calculated "H_a" (in m) defined by this expression (Eq. SI-1.3):

(Eq. SI-1.3) $$Ha_{i \to i+1} = \frac{H_{max} \times \left(1 - \frac{i}{14}\right) + H_{max} \times \left(1 - \frac{i+1}{14}\right)}{2} = \frac{H_{max} \times (28 - 2i - 1)}{28}$$

where: H_{max} is the maximal height of the water column (1 m).

Weighted height (H_w,in m) is then expressed, taking into account the average transit time of particles in the sampling area (Eq. SI-1.4):

(Eq. SI-1.4) $$\mathrm{Hw}_{0\to i+1} = \sum_{j=0}^{i} \frac{(t_{j+1}-t_j) \times \mathrm{Ha}_{j\to j+1}}{t_{i+1}} = \sum_{j=0}^{i} \frac{(t_{j+1}-t_j) \times H_{max} \times (28-2i-1)}{t_{i+1} \times 28}$$

In this context, the Eq. SI-1.2 is transformed in the Eq. SI-1.5 and the settling velocity (in m s^{-1}) is calculated dividing the weighted height by the average transit time of particles in the sampling area.

(Eq. SI-1.5) $$w_s = \frac{Hw_{0\to i+1}}{\left(\frac{t_{i+1}+t_i}{2}\right)}$$

Finally, the Stokes' law (Eq. SI-1.1) was transformed and the particle diameter ($\varnothing$, in m) for a given settling velocity (Eq. SI-1.5) was expressed in the Eq. SI-1.6, varying from >276 to <0.78 µm accordingly to the 14 sampling times:

(Eq. SI-1.6) $$\emptyset = 2 \times \sqrt{\frac{w_s \times 9 \times \mu}{2 \times g \times (\rho_s - \rho_w)}}$$

IV-3.2. Results obtained for the trace elements analysis of certified material

		µg g^{-1}										
LGC6187		Cd	Sn	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As
measurement	average	2.5	7.8	70.5	49.2	87.1	1160	22400	36.9	74.1	434	24.4
	sd	0.04	1.1	8.9	0.5	0.1	50	1000	2.0	0.8	31	1.4
certified value	average	*2.7*	*6.8*	*77.2*	*38.3*	*84.0*	*1240*	*23600*	*34.7*	*83.6*	*439*	*24.0*
	sd	*0.3*	*1.8*	*4.5*	*6.5*	*9.4*	*60*	*1500*	*1.7*	*4.1*	*26*	*3.2*
yield	%	93	114	92	128	103	94	95	106	89	99	101

Tableau IV.2: Results obtained for the trace elements analysis of certified material

IV-3.3. Modeling of the fate of particulate Pb released at Cortiou during a flood event

IV-3.3.1. The MARS3D RHOMA model

The RHOMA configuration of the MARS3D ocean model developed by IFREMER *(Lazure et Dumas, 2008)* was implemented on the Rhône and Marseille area (Figure IV.8) and validated

by *Pairaud et al. (2011)*. It is based on a 200 m horizontal resolution orthogonal grid (503×240 grid points) and 30 vertical sigma levels (refined close to the water surface and the bottom). This coastal model is forced at the open boundary by the general circulation from a larger scale model (MENOR configuration, *Nicolle et al., 2009)*. Interaction with the atmosphere is ensured by forcing with high resolution 3-hourly MM5 model meteorological fields. Daily river inputs from the Rhône River (Beaucaire station) were provided by the Compagnie Nationale du Rhône.

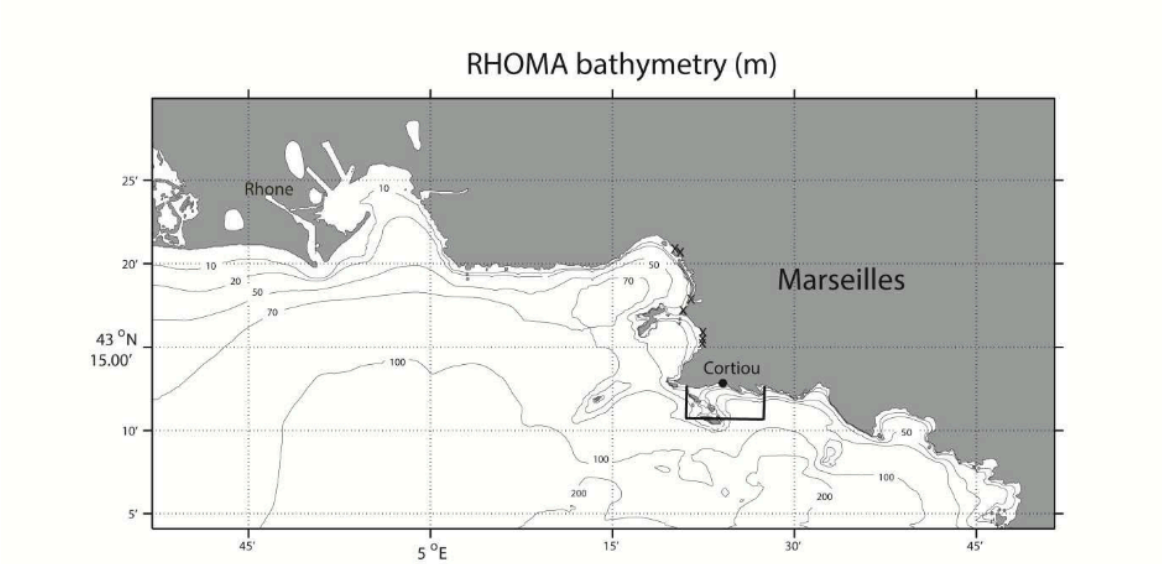


Figure IV.8: Bathymetry of the MARS3D RHOMA model, showing the location of the Rhône River mouth and Cortiou outflow. Locations of other tributaries for contaminant release (urban rivers, stormwater overflow) are shown using symbol "x". The Cortiou box used for the computation of budget or balance sheet is also shown.

The sediment transport model was implemented and validated by *Verney et al. (2013)*. It is based on developments carried out on the SiAM3D model *(Le Hir et al., 2011)*, with the sediment discredited in thin layers which are created or deleted based on net erosion/sedimentation at each time step. Consolidation processes were neglected. Accordingly to the results of the present study (see part IV-2.3.3.1) 4 sediment fractions were used: fine fraction, fine silt, coarse silt and sand, hereafter called FF, FS, CS and S respectively. In order to save computation time, considering the high settling rate of S fraction (Table IV.3), this fraction was not taken into account in the model calculation (signifying that the corresponding particles will sediment immediately in the first grid point). Additionally, we hypothesised that eroded sand is directly deposited in the same time step (i.e. sand is not advected into the water column).

The hydrodynamic and sediment transport model was forced by the sea state model WAVEWATCH III (R) in its version 4.06 *(Ardhuin et al., 2010 ; Tolman, 2008)*. It was implemented in the area on an unstructured mesh to refine mesh size close to the coast (~100 m). The orbital velocity computed by the wave model from the full wave spectrum is used to calculate a wave shear stress (uniform friction factor), which is used to calculate the total wave-current shear stress.

Bed sediment was first initialized from the interpolation of in situ grab samples. Then the sediment bed distribution was taken after a 2 year run in order to get a stabilize state.

This coupled hydrodynamics and hydrosedimentary processes model allowed for advection and mixing of lead contaminated waters and sediments.

In this study, we focused on the behaviour of contaminated particles, no contaminant speciation (adsorption/desorption) was introduced in the model. A value of 15 µg g^{-1} (local background) was used as the initial Pb content in sediments. In the water column, there is no initial Pb adsorbed on coarse silt particles, the initial concentration of Pb adsorbed on fine silt particles is of 2.6×10^{-3} µg L^{-1} and 1×10^{-8} µg L^{-1} for fine fraction particles. The same values are taken for the water entering the model domain by the boundaries. The dry deposit by very light particles is of 4×10^{-8} mg m^{-2} s^{-1}.

IV-3.3.2. Inputs of water, particles and contaminants from the city

The model takes into account various contaminant sources from the city of Marseille: small urban rivers, stormwater overflows and the WWTP (Figures IV.1 and IV.7). The flow from each city input is defined using measured data provided by local authorities (DEA-MPM, "Communauté Urbaine Marseille Provence Métropole"). The discharge at Cortiou is the sum of 3 components: the outflow from the WWTP, the outflow from outlet 1 minus WWTP waters (i.e. by passed waters) and the outflow from outlet 2 without the WWTP waters (i.e. Jarret, Huveaune and by passed waters). As an example, Fig. IV.9 shows the time series for each tributary at Cortiou during a flood event in early October 2008. The total flow reached more than 45 m^3 s^{-1} at the beginning of the flood on 8 October. One should note that the WWTP discharge is limited to 3.5 m^3 s^{-1} due to technical restrictions.

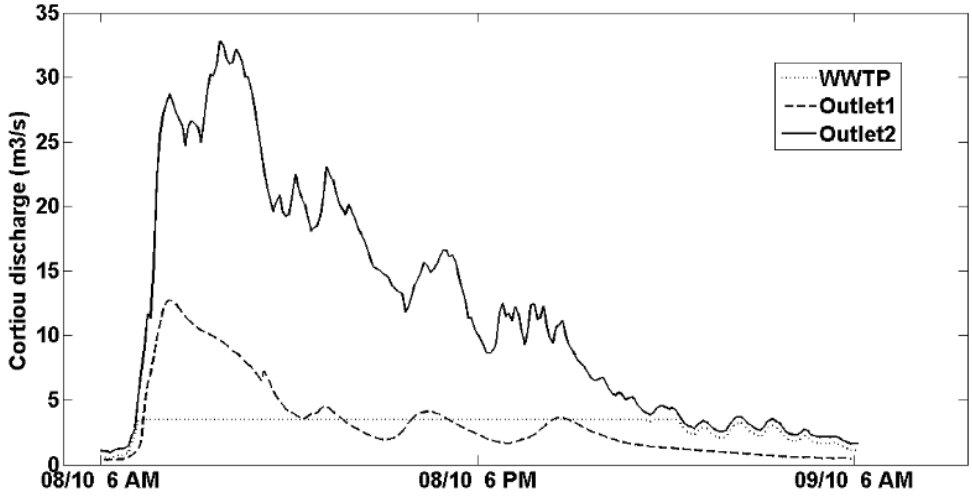


Figure IV.9: Outflows of Cortiou tributaries during the flood event of 8 October 2008.

The inputs of particulate matter and contaminant (dissolved and particulate Pb) during the event are simulated by the model in choosing constant or variable concentrations with time, issued from field measurements or from the literature, as explained by *Jany et al. (2012a, 2012b)*. Hypotheses on the suspended particulate matter (SPM) concentration and associated Pb content for each fraction are given in Table IV.3.

Source	Total SPM (mg L^{-1})	SPM proportion (%)			Settling rate (µm s^{-1})			Pb content (µg g^{-1})		
		CS	FS	FF	CS	FS	FF	CS	FS	FF
WWTP	40	0	0	100	0	0	2.5	0	0	30
Outlet 1	300	60	8	32	1260	61	2.5	920	1160	11700
Outlet 2 (Dry)	25Q+3	76	8	16	1260	61	2.5	44	45	75
Outlet 2 (Rain)	25Q+3	83	12	5	1260	61	2.5	131	218	397

Tableau IV.3: Characteristics of particles input and associated Pb content released at Cortiou.

Concentration of SPM discharged to the sea by the WWTP, outlets 1 and 2: (1) for outlet 2, the SPM content depends on the flow Q ($m^3 s^{-1}$) and the distribution of CS, FS and FF particles are dependant of the weather conditions (rainfall events are defined for $Q > 6$ $m^3 s^{-1}$) accordingly to the values determined in the present study; (2) to simplify modelling calculations, we make the assumption that CS, FS and FF particles have the same settling rate (i.e. the one of Outlet 2) for the three other tributaries.

IV-3.3.3. Hydrodynamics of the area during the flood event

The rainfall event of October 8 has a great impact over the bay of Marseille. From the MM5 meteorological forcing, a huge amount of water is brought by the rain to the water surface from 6 am to 9 am in the bay of Marseilles on 8 October. The flood discharge at Cortiou lasted for one day, but low salinity waters (i.e. salinity less than 37.8) remained in the bay and in the Calanques area for more than two days.

The wind was highly variable during the period. Before the flood, it was mostly north-east, then at 6 am it turned to south-east in the Calanques and north-west in front of the Rhône (inducing a frontal zone in the bay of Marseilles). At 9 am, all the area faced a east/north-east wind which turned to west at noon. At the flood pic (3 pm), the wind was again east/south-east in the Calanques and north-west in the nearby bay, then it turned north in the all area at 6pm, and east in the morning of October 9. The surface currents thus show a complicated pattern. They were mostly westward during the flood, except from 3 pm to 23 pm on October 8 where they were south-eastward. Surface currents tended to be westward during a few days after the flood.

As the waves were weak during this event, few resuspension from bed contaminated sediments was expected.

IV-3.4. Additional figures

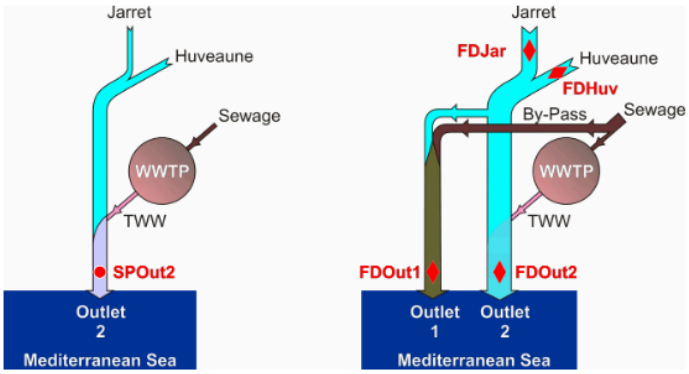


Figure IV.10: Scheme of the study site hydrodynamic functioning as a function of weather conditions (dry on the left and flood on the right).

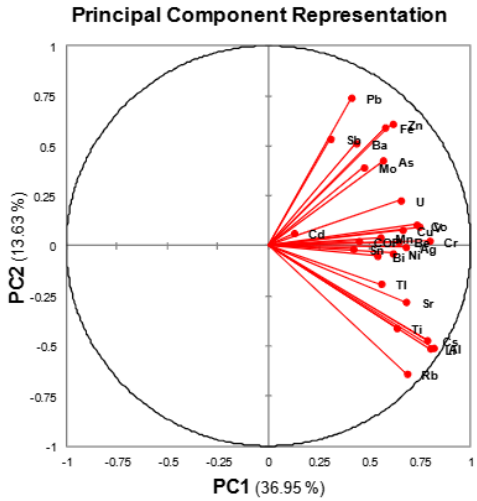


Figure IV.11: Principal component analysis representation for Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, POC, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn contents for all studied samples.

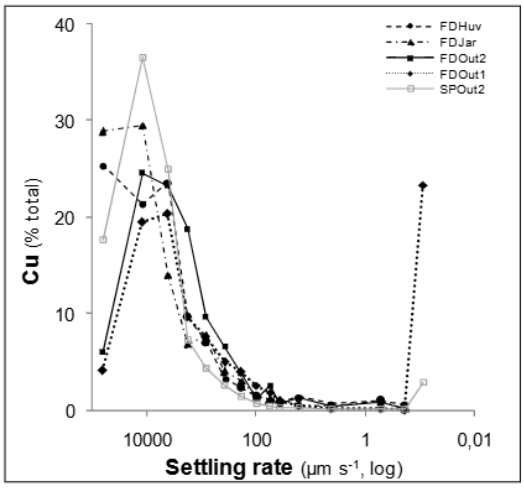


Figure IV.12: Variation of the percentage of Cu content for each class as a function of their settling rate.

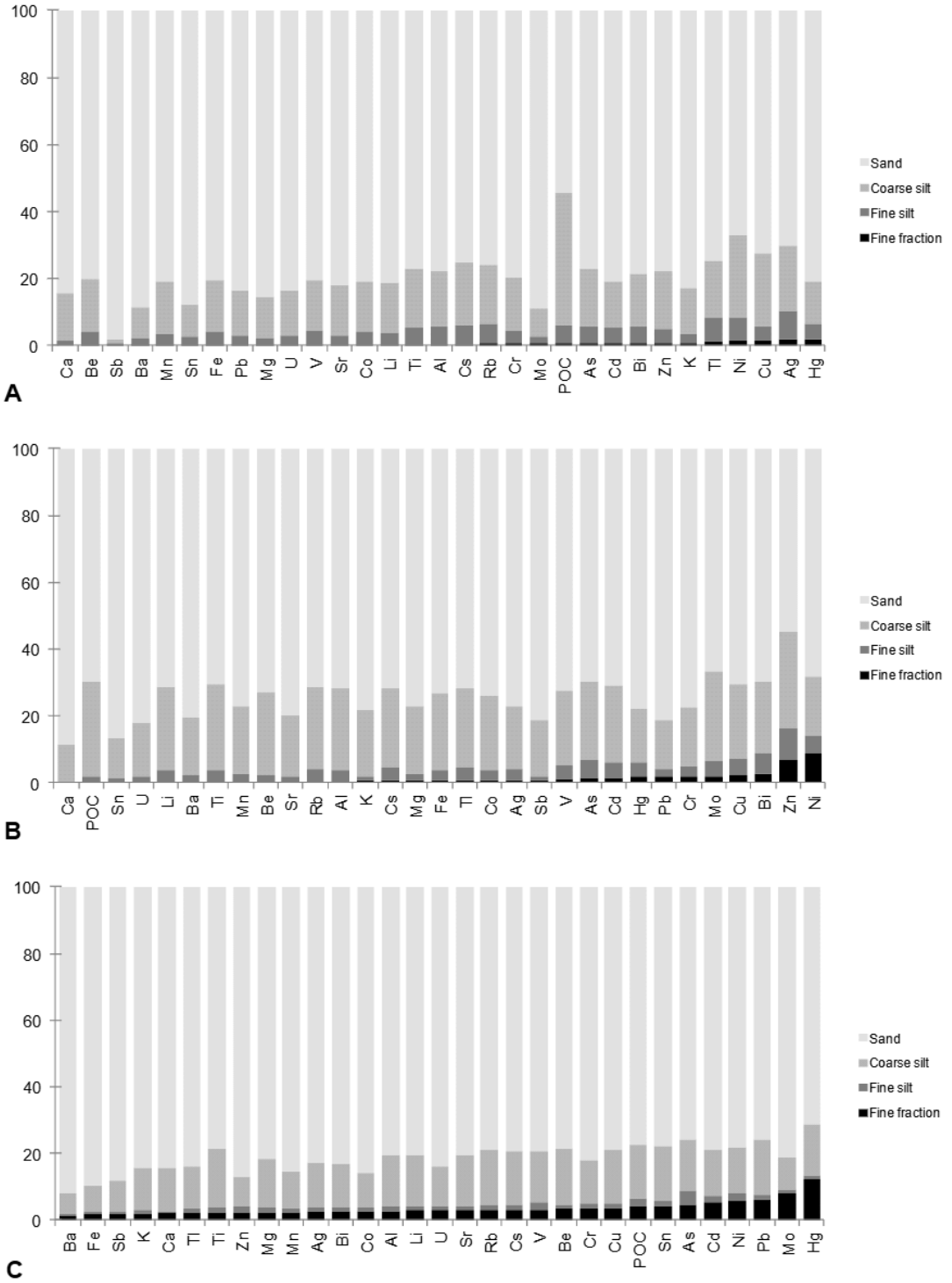


Figure IV.13: Distribution of the percentage of element contents in each fraction for FDJar (A), FDHuv (B) and SPOut2 (C) samples.

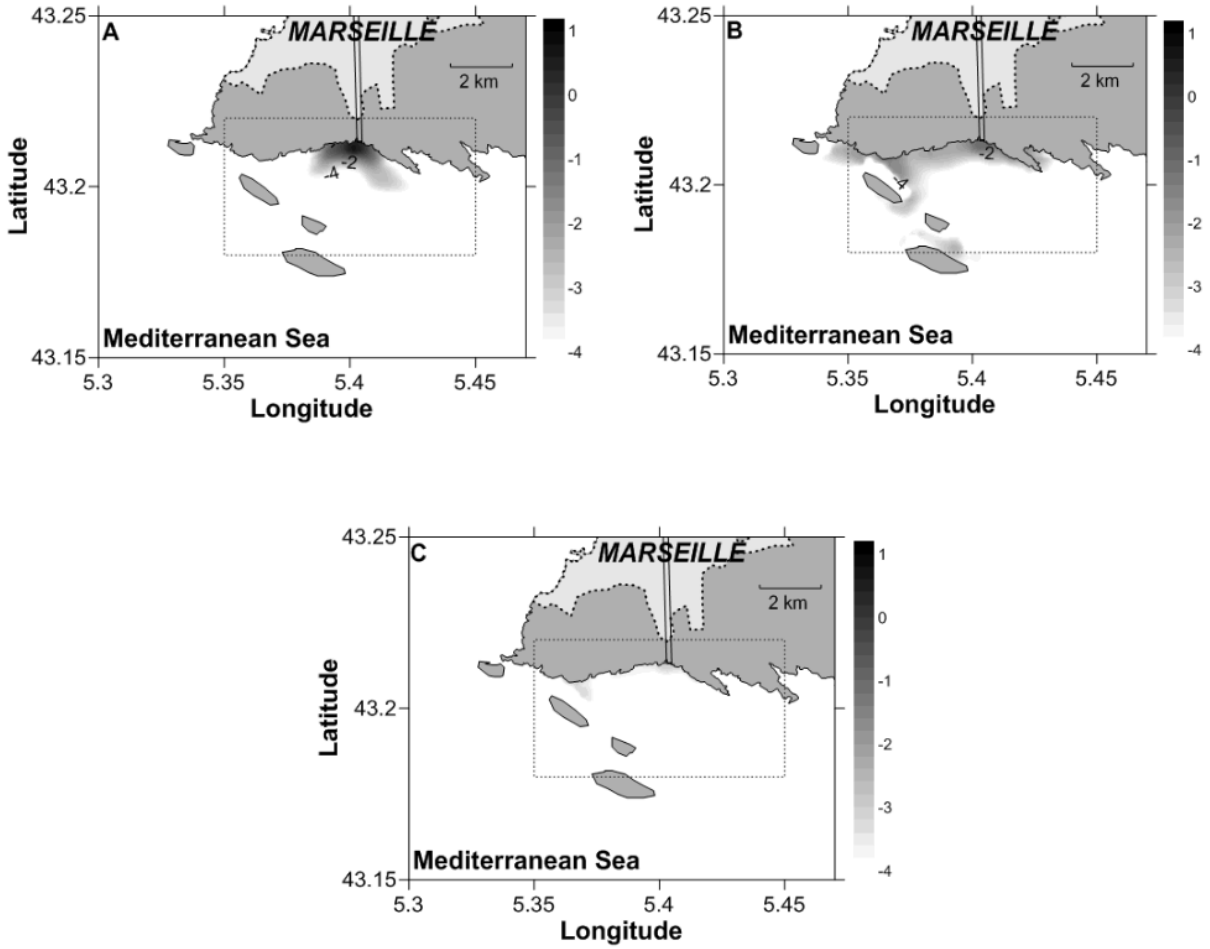


Figure IV.14: Maps of particulate Pb deposition on seabed sediment for (A) coarse silt, (B) fine silt and (C) fine fraction (as percentage of the total particulate Pb discharged to the coastal zone for each fraction, expressed in log10) 1 day after the rain event of the 8th of October 2008.

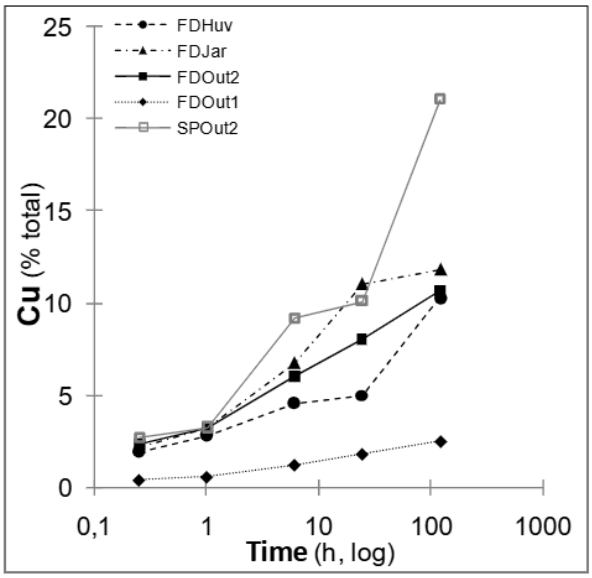


Figure IV.15: Distribution of the percentages of dissolved Cu released from particles in seawater as a function of the mixing time during batch experiments.

Sample	Fraction	µm s^{-1} Settling rate	% SPM		POC	Ca	K	Mg	Na	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hg	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
FDHuv	sand	21000	83.4	µg g^{-1}	23000	240000	1300	11000	930	0.3	5300	2.5	71	0.26	0.13	0.19	1.4	16	0.66	21	4700	0.25	6.5	130	0.45	8	55	6.9	0.7	11	190	170	0.04	0.7	11	61
				%	*70.1*	*88.9*	*77.5*	*76.4*	*21.5*	*76.0*	*71.5*	*66.3*	*80.5*	*73.2*	*64.4*	*67.9*	*73.1*	*73.5*	*71.1*	*65.8*	*72.5*	*73.6*	*71.3*	*76.6*	*61.8*	*53.6*	*77.3*	*71.1*	*79.9*	*86.3*	*79.5*	*70.9*	*71.0*	*81.9*	*70.5*	*44.8*
	coarse silt	1300	14.1	µg g^{-1}	53000	170000	1900	16000	3900	0.41	10000	4.7	85	0.5	0.22	0.35	2.3	20	1.2	38	8200	0.29	13	200	1.01	12	56	14	0.8	8.5	250	340	0.074	0.79	19	180
				%	*26.8*	*10.6*	*19.0*	*19.4*	*15.3*	*17.6*	*23.1*	*21.0*	*16.3*	*23.8*	*18.8*	*20.9*	*20.6*	*16.1*	*22.4*	*19.9*	*21.3*	*14.8*	*23.9*	*19.4*	*23.4*	*13.4*	*13.2*	*23.5*	*15.5*	*11.6*	*17.4*	*24.9*	*22.0*	*15.6*	*20.7*	*22.4*
	fine silt	46	1.3	µg g^{-1}	49000	58000	1400	17000	48000	0.96	17000	18	110	0.35	0.98	0.96	4.7	48	2.5	110	15000	1.1	20	290	3.4	54	120	24	0.98	9.9	260	415	0.16	0.71	50	940
				%	*2.3*	*0.3*	*1.3*	*1.9*	*17.6*	*3.9*	*3.7*	*7.5*	*1.9*	*1.6*	*7.5*	*5.4*	*3.9*	*3.6*	*4.2*	*5.7*	*3.8*	*5.0*	*3.6*	*2.7*	*7.4*	*5.8*	*2.8*	*3.8*	*1.8*	*1.3*	*1.7*	*2.8*	*4.6*	*1.3*	*5.1*	*10.9*
	fine fraction	1.9	1.2	µg g^{-1}	19000	38000	2700	24000	140000	0.71	8900	14	80	0.36	1.4	1.2	3.4	100	1.5	200	11000	1.6	7.9	160	3.8	290	340	11	1.7	7	260	220	0.099	0.67	40	2100
				%	*0.8*	*0.2*	*2.2*	*2.3*	*45.7*	*2.5*	*1.7*	*5.3*	*1.3*	*1.4*	*9.3*	*5.8*	*2.5*	*6.9*	*2.3*	*8.6*	*2.4*	*6.6*	*1.2*	*1.3*	*7.3*	*27.2*	*6.7*	*1.6*	*2.8*	*0.8*	*1.5*	*1.3*	*2.4*	*1.1*	*3.6*	*21.9*
FDJar	sand	38000	84.1	µg g^{-1}	15000	210000	1300	13000	1200	0.1	5000	2.2	190	0.27	0.29	0.24	2	17	0.6	31	5200	0.29	8.2	140	2.1	8.8	54	6.5	12	7.7	260	180	0.046	0.65	13	140
				%	*55.8*	*85.7*	*81.5*	*85.9*	*25.7*	*64.9*	*77.3*	*75.9*	*88.5*	*80.5*	*76.6*	*79.6*	*80.7*	*79.2*	*74.3*	*69.9*	*80.8*	*77.1*	*81.1*	*81.4*	*87.3*	*65.8*	*83.5*	*74.9*	*97.8*	*87.8*	*82.3*	*77.1*	*70.5*	*83.9*	*80.2*	*76.7*
	coarse silt	1100	11.4	µg g^{-1}	69000	230000	1400	12000	4700	0.19	6900	3.1	130	0.35	0.37	0.27	2.5	21	0.99	60	6500	0.3	10	170	1.3	21	56	9.8	1.1	5.5	310	270	0.068	0.68	16	200
				%	*35.7*	*12.8*	*12.2*	*10.9*	*13.5*	*16.0*	*14.7*	*14.9*	*8.1*	*14.2*	*13.5*	*12.1*	*13.4*	*13.8*	*16.7*	*18.5*	*13.8*	*10.7*	*13.5*	*13.9*	*7.5*	*21.3*	*11.7*	*15.3*	*1.2*	*8.5*	*13.3*	*15.7*	*14.0*	*11.9*	*13.5*	*14.9*
	fine silt	51	2.6	µg g^{-1}	51000	130000	1300	11000	10000	0.62	13000	5.9	220	0.56	0.77	0.51	3.7	31	1.9	76	9500	0.56	13	220	2.06	31	80	21	3.1	8.3	310	430	0.24	0.8	26	270
				%	*5.8*	*1.6*	*2.5*	*2.1*	*6.6*	*12.1*	*6.4*	*6.3*	*3.0*	*5.0*	*6.3*	*5.2*	*4.5*	*4.5*	*7.1*	*5.2*	*4.4*	*4.5*	*3.9*	*3.9*	*2.6*	*7.0*	*3.7*	*7.3*	*0.8*	*2.9*	*3.0*	*5.6*	*11.1*	*3.1*	*4.9*	*4.5*
	fine fraction	0.9	1.9	µg g^{-1}	31000	290	2600	7500	110000	0.47	4800	3.5	40	0.04	0.59	0.4	1.6	23	0.68	120	2900	1.3	6.9	58	2.6	34	30	9.2	1.5	3.5	190	160	0.13	0.4	9.9	300
				%	*2.7*	*0.0*	*3.8*	*1.1*	*54.3*	*6.9*	*1.7*	*2.8*	*0.4*	*0.3*	*3.6*	*3.1*	*1.5*	*2.5*	*1.9*	*6.4*	*1.0*	*7.7*	*1.6*	*0.8*	*2.5*	*5.9*	*1.1*	*2.5*	*0.3*	*0.9*	*1.4*	*1.6*	*4.5*	*1.2*	*1.4*	*3.8*
FDOut2	sand	11000	71.5	µg g^{-1}	17000	190000	2100	11000	12000	0.59	9800	4.7	110	0.49	0.96	0.45	3.1	24	1.2	52	8500	0.53	11	160	0.94	19	76	13	1.2	12	230	350	0.072	0.91	21	140
				%	*28.6*	*72.9*	*56.8*	*65.6*	*30.8*	*46.7*	*53.5*	*54.1*	*61.4*	*57.6*	*74.7*	*52.0*	*59.5*	*54.1*	*51.3*	*50.8*	*56.4*	*53.6*	*55.8*	*63.0*	*55.3*	*51.7*	*55.3*	*52.8*	*72.3*	*61.6*	*66.8*	*55.3*	*52.2*	*65.7*	*55.1*	*44.4*
	coarse silt	1300	23.7	µg g^{-1}	110000	200000	4100	15000	1400	1.5	20000	8.6	160	0.91	0.63	0.86	4.9	43	2.5	110	15000	1.1	21	220	1.6	35	130	26	1	17	280	660	0.16	1.2	37	300
				%	*63.8*	*25.0*	*36.1*	*28.5*	*12.1*	*38.0*	*36.2*	*32.9*	*29.8*	*35.0*	*16.3*	*33.2*	*31.4*	*32.0*	*36.5*	*34.2*	*32.6*	*35.7*	*33.7*	*29.1*	*30.6*	*31.6*	*31.6*	*36.5*	*19.4*	*28.4*	*26.5*	*35.0*	*37.2*	*28.0*	*33.0*	*31.7*
	fine silt	61	3.4	µg g^{-1}	55000	110000	4000	15000	18000	2.8	31000	16	240	1.02	1.2	1.8	7.3	82	4.2	180	25000	1.6	33	310	3.4	79	220	43	1.6	33	350	1000	0.23	1.4	70	670
				%	*4.5*	*2.0*	*5.0*	*4.2*	*23.2*	*10.7*	*8.2*	*8.7*	*6.3*	*5.7*	*4.4*	*9.8*	*6.8*	*8.8*	*9.0*	*8.2*	*7.8*	*8.0*	*7.7*	*5.8*	*9.4*	*10.2*	*7.6*	*8.6*	*4.4*	*7.9*	*4.8*	*7.8*	*8.1*	*4.8*	*8.8*	*10.0*
	fine fraction	2.5	1.4	µg g^{-1}	96000	16000	4100	16000	67000	3.1	20000	20	240	0.77	3.1	2.2	6.3	120	3.8	370	25000	1.4	30	270	4.2	130	400	27	3.4	22	340	630	0.18	1.1	62	2300
				%	*3.1*	*0.1*	*2.1*	*1.7*	*33.9*	*4.6*	*2.1*	*4.3*	*2.5*	*1.7*	*4.6*	*5.0*	*2.3*	*5.0*	*3.2*	*6.8*	*3.2*	*2.7*	*2.8*	*2.1*	*4.7*	*6.6*	*5.5*	*2.1*	*3.8*	*2.1*	*1.9*	*1.9*	*2.4*	*1.5*	*3.1*	*14.0*
FDOut1	sand	22000	75.9	µg g^{-1}	120000	100000	2100	9800	1200	1.5	4900	3.3	280	0.25	2.1	0.9	2.8	35	0.62	83	15000	2.9	8.1	150	14	18	480	6.4	2.7	9.8	110	170	0.064	0.55	12	900
				%	*65.6*	*72.8*	*75.6*	*71.3*	*65.8*	*44.1*	*58.0*	*43.8*	*38.4*	*61.0*	*42.5*	*42.5*	*42.0*	*51.4*	*59.4*	*43.9*	*34.4*	*72.3*	*63.7*	*40.9*	*43.4*	*45.8*	*25.7*	*59.5*	*55.7*	*49.9*	*57.3*	*54.8*	*49.0*	*55.2*	*57.0*	*40.1*
	coarse silt	1100	14.5	µg g^{-1}	170000	130000	2200	12000	1600	5.0	10000	8.4	630	0.52	5.1	3.5	6	67	1.3	260	30000	3.9	15	290	27	39	920	13	5.8	24	230	410	0.15	1.1	25	3100
				%	*18.5*	*17.4*	*14.9*	*16.8*	*17.0*	*27.4*	*22.8*	*21.0*	*16.5*	*24.8*	*19.8*	*31.8*	*16.9*	*18.7*	*22.8*	*26.4*	*13.5*	*18.3*	*22.7*	*15.5*	*15.8*	*18.6*	*9.5*	*22.4*	*22.7*	*23.0*	*22.7*	*24.5*	*21.6*	*20.9*	*23.7*	*26.5*
	fine silt	71	2.0	µg g^{-1}	230000	66000	1500	9300	4600	6.1	13000	12	650	0.43	7.1	3.9	7.1	92	1.9	430	36000	4.8	18	280	31	58	1200	17	6.3	29	270	500	0.19	1.2	35	5100
				%	*3.4*	*1.2*	*1.4*	*1.8*	*6.5*	*4.6*	*4.1*	*4.2*	*2.3*	*2.7*	*3.7*	*4.8*	*2.8*	*3.5*	*4.4*	*5.9*	*2.1*	*3.1*	*3.7*	*2.0*	*2.4*	*3.8*	*1.6*	*4.1*	*3.3*	*3.9*	*3.6*	*4.1*	*3.7*	*3.2*	*4.4*	*6.0*
	fine fraction	0.098	7.6	µg g^{-1}	220000	120000	2300	14000	2000	8.3	13000	24	3100	0.46	17	4.4	26	180	1.5	450	220000	2.5	12	1500	130	130	12000	15	9.0	46	320	530	0.33	2.1	30	6100
				%	*12.5*	*8.5*	*8.1*	*10.1*	*10.7*	*23.9*	*15.0*	*31.0*	*42.8*	*11.4*	*34.0*	*20.9*	*38.4*	*26.5*	*13.4*	*23.8*	*50.0*	*6.3*	*9.8*	*41.6*	*38.4*	*31.8*	*63.2*	*14.0*	*18.3*	*23.3*	*16.4*	*16.6*	*25.7*	*20.7*	*14.9*	*27.4*
SPOut2	sand	13000	81.5	µg g^{-1}	120000	320000	5900	18000	3200	1.4	19000	4.4	290	0.67	2.8	0.81	4.5	41	1.9	110	25000	0.4	19	200	3.8	21	35	22	2.5	8.7	280	360	0.14	1.1	30	540
				%	*77.5*	*84.2*	*84.1*	*81.5*	*56.2*	*82.9*	*80.5*	*75.7*	*91.8*	*78.7*	*83.0*	*78.9*	*85.9*	*81.9*	*79.4*	*79.1*	*89.8*	*71.4*	*80.5*	*85.3*	*81.4*	*78.3*	*76.0*	*79.0*	*88.0*	*77.8*	*80.4*	*78.7*	*83.8*	*84.0*	*79.3*	*87.0*
	coarse silt	1200	14	µg g^{-1}	150000	290000	5200	19000	4500	1.3	21000	5.3	120	0.84	2.6	0.83	3.1	38	2.3	130	12000	0.49	21	150	2.6	21	44	27	1.6	11	310	480	0.13	0.86	34	320
				%	*16.2*	*13.3*	*12.7*	*14.7*	*22.7*	*13.3*	*15.2*	*15.6*	*6.4*	*16.8*	*13.2*	*13.8*	*10.2*	*13.2*	*15.8*	*15.8*	*7.5*	*15.1*	*15.2*	*11.2*	*9.5*	*13.5*	*16.2*	*16.4*	*9.5*	*16.3*	*15.2*	*17.6*	*12.8*	*11.7*	*15.4*	*8.7*
	fine silt	62	1.5	µg g^{-1}	180000	73000	4600	16000	53000	1.2	18000	13	100	0.5	2.3	1	3.6	40	2.1	130	14000	0.43	18	120	3.1	34	45	23	1	8.8	260	330	0.11	0.85	41	620
				%	*2.2*	*0.4*	*1.2*	*1.3*	*17.6*	*1.3*	*1.4*	*4.2*	*0.6*	*1.1*	*1.3*	*1.9*	*1.3*	*1.5*	*1.6*	*1.7*	*0.9*	*1.4*	*1.4*	*1.0*	*1.2*	*2.4*	*1.8*	*1.6*	*0.7*	*1.5*	*1.4*	*1.3*	*1.2*	*1.3*	*2.0*	*1.9*
	fine fraction	0.19	3.0	µg g^{-1}	180000	220000	3600	15000	5300	1.1	18000	7	100	0.78	2.3	1.5	3.6	46	2.1	130	13000	1800	18	150	9.9	40	75	22	1.4	13	280	290	0.1	1	33	400
				%	*4.2*	*2.2*	*1.9*	*2.4*	*3.5*	*2.5*	*2.9*	*4.5*	*1.2*	*3.4*	*2.5*	*5.4*	*2.6*	*3.5*	*3.2*	*3.5*	*1.8*	*12.1*	*2.9*	*2.5*	*7.9*	*5.7*	*6.0*	*3.0*	*1.9*	*4.4*	*3.0*	*2.3*	*2.2*	*2.9*	*3.2*	*2.4*

Tableau IV.4: Characteristics of the 4 fractions for each of the 5 samples studied.

IV-4. Bilan du chapitre

Ce quatrième chapitre, dédié à la caractérisation et au devenir des particules (temps sec *vs.* temps de pluie) en mer, a permis d'étudier les particules transitant dans les différents tributaires à la fois du point de vue chimique mais aussi du point de vue physique. L'expérience de vitesse de chute développée au laboratoire a permis de séparer 14 classes de particules (en fonction de leur diamètre moyen et de leur vitesse de chute), regroupées finalement en 4 fractions. L'étude a montré que suivant le type d'échantillon caractérisé, la dispersion de la contamination en mer n'était pas la même. Ainsi les particules issues des rivières en crue et des émissaires vont avoir un comportement et une contamination similaires dans le gradient de salinité, témoignant de l'influence majoritaire des rivières dans le système en crue. Inversement les particules transitant dans les émissaires par temps sec et celles caractérisées par un by-pass de STEP vont avoir une fraction fine beaucoup plus contaminés (majoritairement pour le by-pass de STEP).

Cette étude a aussi amené la réalisation d'un travail en partenariat étroit avec les modélisateurs de l'IFREMER. L'expérience développée au laboratoire a permis d'obtenir des paramètres permettant d'alimenter leur modèle de simulation hydrosédimentaire en vue d'étudier la dispersion particulaire au large des rejets dans la Calanque de Cortiou. Une simulation a été lancée et après plusieurs jours de calculs, les résultats obtenus ont été intégrés à la publication détaillée dans ce chapitre. Pour compléter l'étude réalisée par temps sec (chapitre 3) et celle sur la phase particulaire (chapitre 4), il est nécessaire désormais de comprendre la réponse du système marseillais face à une pluie. Cette partie du travail est importante pour bien différencier les sources de contaminations par temps sec de celles par temps de pluie et fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

CHAPITRE V :

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES ELEMENTS PAR TEMPS DE PLUIE

V-1. Préambule

Le chapitre précédent a exposé le devenir en mer de particules caractéristiques des différentes conditions hydrodynamiques observées dans notre système. Dans ce dernier chapitre l'étude du fonctionnement du système par temps de pluie va être détaillée.

L'objet de cette partie sera de caractériser la réponse et les apports des différents tributaires marseillais face à une pluie. Dans cette optique, un suivi de crue a été réalisé dans les rivières et les émissaires le 18 septembre 2009 en collaboration avec l'IFREMER (projets METROC et GIRAC-PACA). Ensuite pour comprendre la dynamique des éléments en mer, des campagnes de prélèvement le long d'un transect de la côte vers le large ont aussi été mises en œuvre. De ce fait, 2 campagnes de prélèvements en mer ont eu lieu au droit des rejets des émissaires à la Calanque de Cortiou et 1 campagne au niveau des rejets de l'ancien lit de l'Huveaune au niveau des plages du Prado pour caractériser les différents fonctionnements hydrodynamique du système.

Dans le but d'appréhender la dynamique des ETM, ainsi que les mécanismes gouvernant la dynamique des ETM dans le gradient de salinité par temps de pluie, une expérience de remobilisation en laboratoire a aussi été réalisée simulant le mélange eau douce - eau de mer à la Calanque de Cortiou.

Ces travaux ont été mis sous la forme d'une 3ème publication scientifique qui sera soumise dans la revue « Marine Chemistry » début 2014.

V-2. Transfert et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière méditerranéenne par temps de pluie

Flood inputs in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area: dynamic and fate of trace metals

B. Oursel[1,*], C. Garnier[1], M. Zebracki[2,3], G. Durrieu[1], I. Pairaud[2], S. Mounier[1], D. Omanović[4], D. Cossa[2,5], Y. Lucas[1]

[1] Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, France
[2] IFREMER, Centre de Méditerranée, Laboratoire Environnement Ressources Provence-Azur-Corse, BP 330, Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne-sur-Mer, France
[3] IRSN, Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin, CEN Cadarache, 13115 Saint Paul lez Durance, France
[4] Ruđer Bošković Institute, Center for Marine and Environmental Research, PO Box 180, 10002 Zagreb, Croatia
[5] ISTerre, Université J. Fourier, BP 53, 38041 Grenoble, France

*Corresponding author. Tel.: +33 494142344; fax: +33 494142168; E-mail address: oursel@univ-tln.fr (B. Oursel)

Abstract

Quantification and characterization of trace metals and organic carbon inputs during flood events were performed in an urbanized coastal Mediterranean area (the Marseille city). Hydrological system is composed of two small coastal rivers whose waters are mixed with treated waste-water (TWW) just before discharging to the sea. Monitoring of these 2 rivers during a flood event showed the high dynamic of water flow, SPM, organic carbon and trace metals concentrations variations, typical of such coastal Mediterranean rivers. In such conditions, these elements were mainly brought to the coastal area as particulate. When discharged in the salinity gradient, most of the studied elements suffered from partial desorption, occurring generally at higher salinity and with slower desorption kinetic in comparison to baseflow conditions. Consequently, if the global trace metals discharge during baseflow conditions has to be ascribed to treated wastewaters and concerns dissolved forms, during flood events rivers remained the major contributor of such elements, mainly as particulate and having different fate in the coastal zone and consequences for the leaving organisms.

Keywords: WWTP, metal contamination, coastal zone, flood events, Mediterranean Sea, small rivers

V-2.1. Introduction

For most of the biogeochemical cycles, rivers constitute a transition zone between continent and ocean, and represent a major source of material to the coastal zone. The presence of trace elements in rivers relates to the regional geochemistry and to inputs from various anthropogenic sources especially where population density is high. These anthropogenic inputs are mainly due to leaching of impervious urban surfaces (roads, carparks, roofs) and soil surfaces by runoff, and to sewage overflow from sanitary sewer system during high rainfall events; locally treated wastewater (TWW) discharge and industrial effluents can also be of importance *(Bay et al., 2003 ; Bothner et al., 2002 ; Gonzalez et al., 1999 ; Matthai et al., 2002 ; Nicolau et al., 2012 ; Oursel et al., 2013 ; Wei et al., 2010)*. When discharged to the aquatic environment, trace elements can raise toxic levels and cause adverse effects to organisms or even human health *(Gupta et al., 2009).*

In estuarine system the geochemistry of trace metals is also controlled by a complex interplay of hydrodynamic factors, industrial and municipal wastewater discharges and biogeochemical processes. Differences of physico–chemical conditions between river and seawater can cause a redistribution of metals between solution and suspended particulate matter (SPM). Geochemical reactivity of trace metals in estuaries is commonly ascribed to changes in metal adsorption-desorption equilibrium along the salinity gradient *(Zwolsman et al., 1997)*. Mobilization of dissolved metals from solid phase is indeed the subject of considerable interest and numerous field data confirm the significance of metal release from river SPM along the salinity gradient *(Elbaz-Poulichet et al., 1996 ; Kraepiel et al., 1997 ; Waeles et al., 2005)*. The morphological characteristics of the river watershed as climate, catchment area hydrology, geology and land use, and the physico-chemical characteristics of the water column as mixing time of waters or metal speciation can be decisive *(Nicolau et al., 2012*).

The Mediterranean environment is known globally for wet, temperate winters and dry, hot summers. Rainfall is strongly seasonal since more than 75% of the rains occur between September and January with an average annual rainfall of 551 mm *(Nicolau et al., 2012)*. Rains are frequently of high intensity, promoting high rates of terrestrial runoff, and can occur after long dry periods which allow contaminants accumulation in the watershed surfaces. As in most of the

Mediterranean area, the spatial and seasonal variability of rainfall follows a complex pattern, with wide and unpredictable rainfall fluctuations from a year to another *(Martínez-Casasnovas et al., 2002 ; Nicolau et al., 2012)*. Numerous studies focused on the Rhône river, the main river of the western Mediterranean basin and the largest contributor with regard to water and SPM discharge to the Mediterranean Sea *(Ollivier et al., 2011 ; Radakovitch et al., 2008 ; Raimbault et Durrieu de Madron, 2003)*. Small coastal rivers, despite their low flows, can also have a high ecological impact because they rapidly bring to the sea the contamination occurring in the coastal area, especially where population density is high but only few studies dells with small Mediterranean rivers *(Dassenakis et al., 1997 ; Elbaz-Poulichet, 2005 ; López-Flores et al., 2003 ; Nicolau et al., 2012 ; Oursel et al., 2013*).

Here we have studied the impact of Marseille agglomeration (1.7 million inhabitants) on coastal waters. Two small rivers, Huveaune and Jarret, run through this largest Mediterranean French city and join before their outcome to the sea (Fig.1). River watersheds are representative of modern anthropization in most of the Mediterranean coastal strip, mixing urban, semi-urban, small industrial and some preserved natural areas. Studies on the dynamics of elements in estuaries are well documented *(Elbaz-Poulichet et al., 1996 ; Ollivier et al., 2011 ; Shiller, 1997 ; Waeles et al., 2008a)*, but a system such as Marseille is not common. *Oursel et al. (2013)* have demonstrated that the WWTPs contribution to the water characteristics at the outlet is predominant during baseflow periods, but during flood events the relative contributions are likely different.

In this context, the aims of the present study were (1) to quantify and characterize carbon and trace metals inputs to the sea during flood event from a coastal Mediterranean large city and (2) to understand the mechanisms governing elements behaviour and fate in the mixing zone during contrasted conditions.

V-2.2. Material and methods

V-2.2.1. Study site

The Huveaune River extends over 48.4 km long and runs through a watershed with an area of 523 km² which consists in karstic formation (60%) and detrital sediments. Land-use in the downstream part of the watershed is urban and industrial. The Jarret River extends over 21 km with a 102 km² watershed mainly urban and industrial.

In baseflow period, these two rivers merge in Marseille; the resulting water is mixed with the Marseille City WWTPs effluent, and then channelled and discharged at sea at the Calanque of Cortiou (Fig. V.1). This treatment plant, one of the largest in Europe (1.7 10^6 inhabitant eq.), uses both physical and biological treatment processes. During baseflow periods (~ 300 days), around 100 and 80 Mm^3 y^{-1} of TWW and river water, respectively, are discharged to the sea *(Le Masson, 1997)*. The corresponding annual SPM discharge is around 3950 t, whose 850 t coming from rivers, highlighting the main contribution of the TWW in such conditions *(Jany et al., 2012a ; Oursel et al., 2014)*.

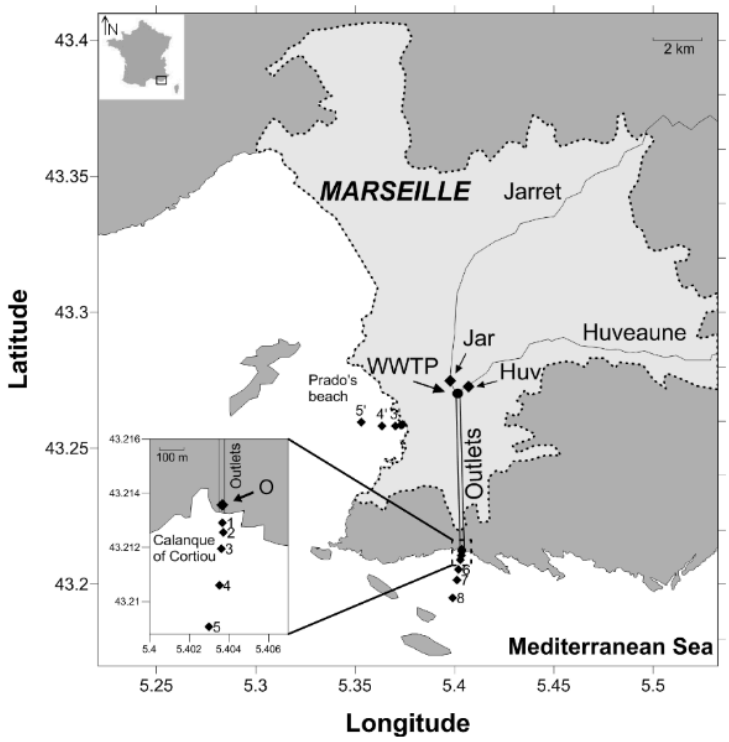


Figure V.1: Map of the studied site: the dotted area represents the urbanized zone of Marseille, (inset) position of the sampling sites. Sampling points: O: outlet; Jar: Jarret River; Huv: Huveaune River.

During flood events, the Huveaune and Jarret Rivers flows can overpass 60 and 16 m^3 s^{-1}, respectively. During extreme events, as the maximal outlet discharge capacity cannot exceed 30 m^3 s^{-1}, a significant part of rivers waters is channelled through the Huveaune former bed to the Prado's beach (Fig. V.1), i.e. when rainfall outstrip ~40 mm h^{-1}. During rainy periods, around 4.1 and 11 Mm^3 y^{-1} of TWW and rivers waters, respectively, are discharged to the sea. *Le Masson (1997)* has evaluated the corresponding SPM discharge to 6500 t, 94% coming from rivers. On

average, during flood events, 90% of Huveaune and Jarret waters (and SPM) are channelled through the outlet and only 10% are deviated through the Huveaune former bed. Additionally, discharge of untreated wastewater (due to WWTP by-pass) brought to the coastal zone between 456 and 1450 t y^{-1} of SPM, during the period 2001-2007 *(Jany et al., 2012a)*.

V-2.2.2. Sampling

All bottles (FEP and HDPE, from Nalgene) used throughout the whole sampling and conditioning were previously cleaned with 10% HNO_3 (HNO_3 70% Analytical reagent grade, Fisher Scientific), rinsed with milliQ water (Millipore 18.2 MΩ), filled with milliQ water and acidified at 0.1% with s.p. HNO_3 (Merck) until use.

V-2.2.2.1. Freshwater sampling

In order to characterize rivers inputs during a flood event, a monitoring of both river waters during a flood was performed on 18/09/2009. 9 composite samples were collected from 8:00 am to 8:20 pm by sampling 100 mL of the river water using a bucket each 10 minutes during 1 h or each 20 minutes during 2 h, depending of the intensity of the rain. Rivers were also sampled one day before and one day after the flood to characterized river baseflow. Then, 6 additional rain samples were collected at various dates after this monitoring to better take in account inputs variability and to evaluate more accurately their contribution to the average flux of elements to the coastal zone.

A monitoring of effluent and rivers waters mixing at the outlet was also performed from 18/09/2009, 7 h to 20/09/2009, 7 h, using an automatic sampler (mobile refrigerated automatic sampler, Hydreka) installed in the outlet, thanks to the logistic of the SERAM company and IFREMER. 24 1-L composite samples were collected by sampling 150 ml of water sampled every 20 mn during 2 h.

V-2.2.2.2. Seawater sampling

In rainy conditions, the accessibility to the study site is difficult as rain is often accompanied with strong wind and big waves, so only 3 sampling campaigns (25/10/2011, 21/05/2012 and 28/11/2012) were conducted. Two of them were performed at the Calanque of Cortiou and the 25/10/2011 campaign was performed at the Prado beach.

During each campaign, sampling was performed along a transect (Fig. V.1, inset) situated on the plume centreline. Depending on weather conditions and plume length, 5 to 11 surface samples were taken from the outlet to the defined marine end-member (2 km offshore and 4 m depth). Considering the high salinity stratification of the plume, sampling was performed using a 2.2 L horizontal sampler (Wildco) that allowed a 10-cm thick water layer resolution. Samples were partitioned in 1 L FEP bottles for metal analysis and 1 L HDPE bottles for organic matter (OM) analysis. After sampling, bottles were stored in cooler, brought back to the laboratory and immediately filtered (in-lab filtration). Additionally, for these 3 campaigns, at each sampling site an aliquot was also immediately filtered on board (on-field filtration) (Oursel et al., 2013).

The 3 flood campaigns will hereafter be compared to 2 baseflow conditions campaigns already described in *Oursel et al. (2013)*. The 22/03/2011 campaign is typical of true baseflow conditions, and the 18/04/2012 campaign was characterized by a by-pass or a dysfunctioning of the WWTP.

V-2.2.3. Sample filtration, conditioning and treatment

Samples for organic carbon analyses were filtered through 25 mm glass filters (Whatman GFF, 0.7 µm). Particulate organic carbon (POC) was quantified from these filters. The dissolved fraction was preserved with 25 µL 1 M NaN_3 (NaN_3 > 99%, Aldrich) and stored at 4°C in 24 mL glass tubes (Wheaton, equipped with Teflon/silicone septum) prior to analysis of dissolved organic carbon (DOC). All tubes, filters and glass filtering systems (Wheaton) were previously cleaned with 10% HNO_3, milliQ rinsed and 4 h calcinated at 450°C.

Samples for dissolved/particulate metal analyses were filtered through 47 mm pre-cleaned cellulose nitrate filters (Sartorius, 0.45 µm). Filters were then dissolved by microwave digestion (AntonPaar Multiwave 3000) in aqua regia (trace metal grade acids, Fisher Scientific) for further analysis of metals from the particulate fraction, following a procedure previously validated *(Tessier et al., 2011)*. The dissolved fraction was stored in 60 mL FEP bottles, acidified with 60 µL HNO_3 (supra pure 65%, Merck) and digested 2 h under UV-irradiation (Metrohm 705, 500 W) for further analysis of total dissolved metal concentrations *(Louis et al., 2009a)*.

On-field filtration was achieved using 0.2 µm in-line syringe cellulose nitrate filters (Sartorius). Filtrates were stored in 60 mL FEP bottles for dissolved metals analysis and in 24 mL glass tubes for DOC analysis, and the same protocol was applied as for in-lab filtration filtrates.

V-2.2.4. Remobilization experiment

For a better understanding of the mechanisms governing trace metals behaviour in the salinity gradient, a remobilization experiment designed to simulate mixing of outlet effluent with seawater was performed in the laboratory. During baseflow period, a 10 L composite outlet water (Outlet baseflow) was sampled by collecting ten times 1 L during ~ 15 mn, in order to obtain a more representative outlet sample. Flood deposit collected in the outlet (FDOut2, *Oursel et al., 2014)* was added in this composite sample in order to obtain an "artificial flood" outlet sample (SPM close to 800 mg L^{-1}) and equilibrated during 24h. Filtered marine "end-member" *(Oursel et al., 2013)* was mixed in 500 mL FEP bottles with the artificial flood outlet water to cover the following range of salinity: 1, 2.5, 5, 10, 20 and 30. The 500 mL FEP bottles were installed on an head-over-head agitation system (Reax 20, Heildolph) and aliquots were sampled at 15 min, 1, 6 and 24 h of mixing time using pre-cleaned syringe, then filtered through pre-cleaned on-line filters (Sartorius, 0.22 µm). Filtrates were stored and analyzed for DOC and dissolved trace metals as explained in part 2.5.

V-2.2.5. Sample chemical analysis

V-2.2.5.1. Carbon forms analysis

POC contents were determined on GFF filters using a TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu), coupled with a SSM-5000A module. GFF filters were dried to constant weight at 60 °C, and then exposed to HCl fumes for 4 h to remove all the inorganic carbon *(Lorrain et al., 2003)*. The organic carbon content was determined using the high-temperature (900°C) catalytic oxidation method with CO_2 IR detection *(Ammann et al., 2000 ; Callahan et al., 2004)*, calibrated using glucose (Analytical reagent grade, Fisher Scientific) with an accuracy of 0.1 mgC.

DOC and DIC concentrations were determined using the same TOC-V_{CSH} analyzer, calibrated using potassium hydrogenophtalate (Shimadzu) and $NaHCO_3$/Na_2CO_3 (Shimadzu) standard solutions respectively, with an accuracy of 0.02 mgC L^{-1} *(Louis et al., 2009a)*. DOC and DIC analysis were validated using certified reference material (MISSIPPI-03, Canada); obtained values remained within the certified limits.

V-2.2.5.2. Minor and trace elements analysis

In the following, concentration and content terms refer to mass/mol per volume unit (e.g. µg L^{-1} or nM) and mass/mol per mass unit (e.g. µg g^{-1}), respectively.

V-2.2.5.2.1. Dissolved trace metals in salt samples

Total dissolved metal concentrations were determined by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (Cd, Cu, Pb and Zn) and Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (Co and Ni) using fully automated analytical procedures previously described *(Louis et al., 2009a ; Omanović et al., 2006 ; Oursel et al., 2013)*. Total dissolved As was determined using a Hybride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) technique.

Analysis were validated using certified "Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals" - CASS5 (NRC CNRC). All metals determinations remained within the certified limits.

V-2.2.5.2.2. Particulate minor and trace elements and dissolved trace metals in freshwater samples

Particulate elements (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn) were quantified from the acid-digested filters by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR ICP-MS Element 2, Thermo Finnigan). The instrument was calibrated using standard solutions and an In was added as internal standard in each sample *(Lenoble et al., 2013)*. Quality control of HR ICP-MS measurements was checked by the determination of elements concentration on Certified Reference Material (SLRS-4 river water, PACS-2 sediment, National Research Council Canada). All results presented good agreement with the certified data.

V-2.3. Results and Discussion

V-2.3.1. Dynamic of elements in tributaries during flood event

The table V.1 gives the average of the measured parameters in Huveaune and Jarret Rivers, at the outlet and in the marine end-member during the flood compared to those observed during floods in Eygoutier River, a small coastal river of the same geographic area *(Nicolau et al., 2012)* and to those observed in floods of Rhône River (discharge over 1500 $m^3 s^{-1}$), the main river of the French Mediterranean area *(Ollivier et al., 2011)*.

Figure V.2A represents the discharge in rivers and the rainfall at Marseille ("MARSEILLE-OBS" Météo-France rain gauge) as a function of time during the 18/09/2009 flood. A first 10 mm-rainfall between 7:00 and 9:00 am resulted in a fast increase of the river discharge with a maximum of 28 $m^3 s^{-1}$ in Huveaune River and 10 $m^3 s^{-1}$ in Jarret River. A second 8 mm-rainfall between 3:00

and 6:00 pm resulted in an increase of the river flows with a maximum of 22 m^3 s^{-1} in Huveaune River and 6.6 m^3 s^{-1} in Jarret River. Contrarily to Huveaune, the flow of Jarret returned at his baseflow (around 1.6 m^3 s^{-1}) less than two hours after the rainfall. These results attested the high reactivity and dynamic of this urbanized system.

V-2.3.1.1. Suspended particulate matter

Figure V.2B shows the suspended particulate matter (SPM) in the rivers as a function of the time during the same day. For both rivers, SPM and turbidity were highly correlated (data not shown, R^2 0.94), increasing during the rain and decreasing after, with a maximum (1-h composite value) for the first rain at 256 mg L^{-1} and 248 mg L^{-1} for Huveaune and Jarret Rivers respectively. Both rivers presented similar SPM time variations and maximal values despite much lower flow in the Jarret River, which probably expressed differences in watershed erodibility. However, between the 2 rain events, SPM concentrations in Jarret River return to baseflow values when Huveaune River ones remained 4-fold higher. The flood carried a high quantity of particles in both rivers. SPM concentrations being on average 20 times higher than in baseflow conditions *(Oursel et al., 2013)*, but were in the same range of concentrations than in Eygoutier River floods and even lower during Rhône River floods (Table V.1.). They exhibited great variations within single rain events and from one rain event to another, reflecting the high temporal and geographic variation of the rainfalls.

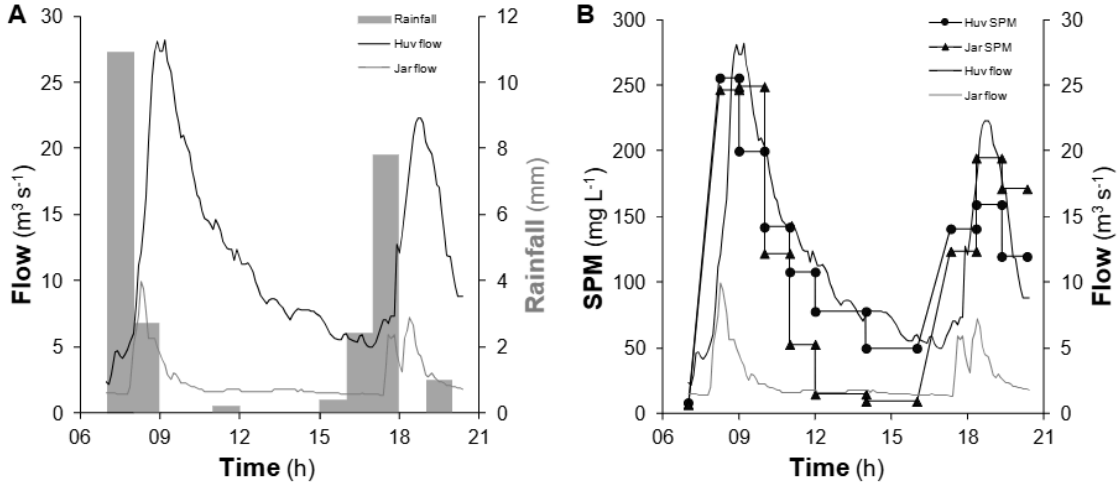
V-2.3.1.2. DOC, POC, DIC and conductivity

In both rivers, DOC was on average 3-fold higher than during baseflow periods (Table V.1). Figure V.2C represents DOC and POC concentrations for both rivers as a function of time during the same flood. DOC and POC concentrations showed similar variations (R^2 0.85), they increased at the beginning of each rain as it was already observed in other studies *(Nicolau et al., 2012 ; Shafer et al., 1997 ; Tao, 1998 ; Wu et al., 2013)*, with a maximum for DOC at 5.7 and 8.6 mgC L^{-1} and for POC at 20 and 15 mgC L^{-1} for Huveaune and Jarret, Rivers respectively. Similar patterns between DOC and POC could indicate that part of the DOC was issued from POC released in river water. *Nicolau et al. (2012)*, however, have shown that, even if such similarities between DOC and POC concentration patterns was observed during a flood event, very different patterns between DOC and POC can be observed in other flood events. The variations of DOC concentrations as a function of POC concentrations for baseflow and floods in rivers and at the

outlet are plotted in Figure V.3A. For baseflow conditions, in the Huveaune River DOC fraction is dominant whereas in the Jarret River it is POC *(Oursel et al., 2013)*. At the outlet DOC and POC are in the same range, both increasing strongly in comparison to river values *(Oursel et al., 2013)*. During floods, DOC and POC increased in both rivers, POC being the major fraction. There is no significant difference between outlet and rivers values, indicating that the WWTP signature was override by the rivers water, contrarily to baseflow conditions *(Oursel et al., 2013)*.

POC expressed in content didn't shown significant variation during the flood but was significantly lower than in baseflow conditions, likely because enrichment of SPM by mineral particles due to erosion processes resulted in a dilution of POC.

In both rivers DIC and conductivity decreased with increasing discharge, reaching minimal values of 14.9 and 12.7 mgC L^{-1} for DIC and 0.21 and 0.17 mS cm^{-1} for conductivity for Huveaune and Jarret Rivers, respectively (annexe 4), due to dilution of river water by rain water. Conductivity and DIC showed a good linear correlation (R^2 0.93) explained by the fact that most of conductivity was due to DIC (carbonates and Ca) and corresponded to the calcareous signature of the rivers watersheds.



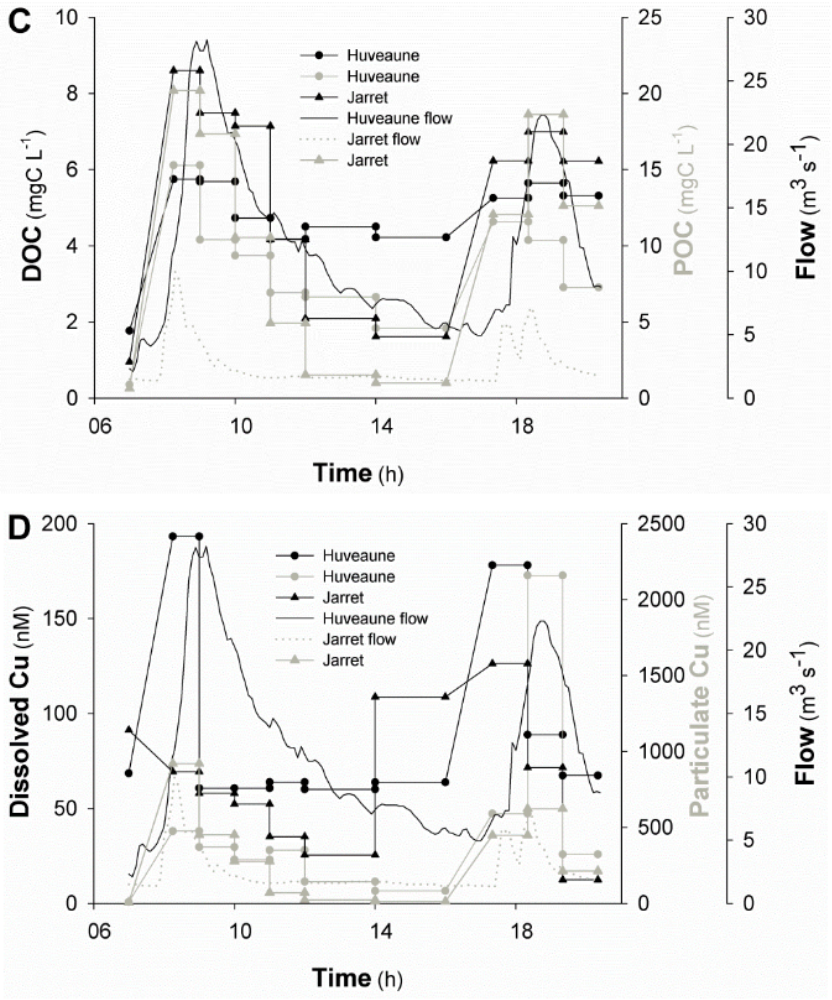


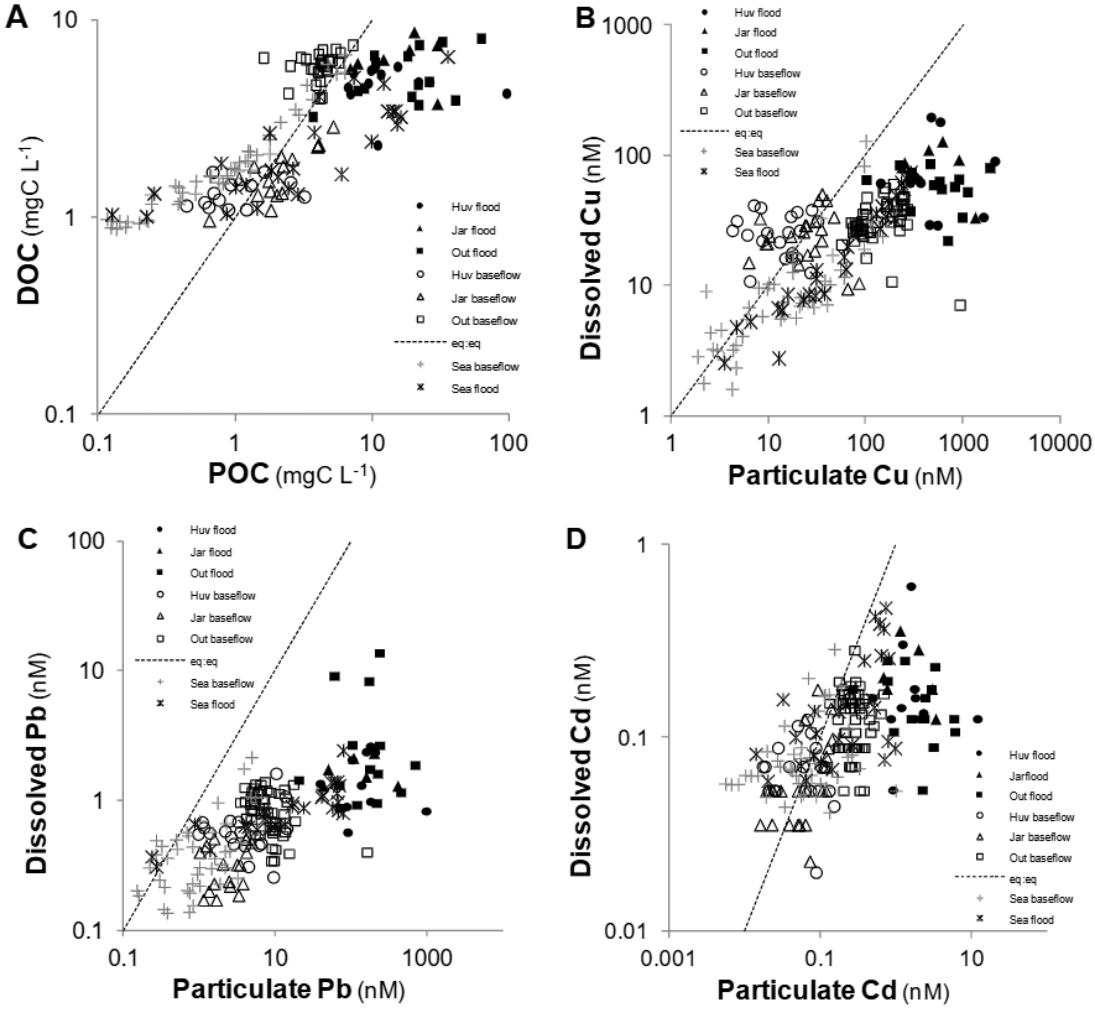
Figure V.2: Time variations of (A) the flow and the rainfall in Marseille, (B) the SPM and flow, (C) the DOC, POC and flow and (D) dissolved and particulate Cu and flow during the 18/09/2009 day (Huv: Huveaune; Jar: Jarret). In each graph, point values are represented as histograms as they corresponded to integrative value during one or two hours (see text for more explanation).

V-2.3.1.3. Minor and Trace Elements

V-2.3.1.3.1. Particulate and dissolved metal concentrations

Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb, Al and Fe particulate concentrations were correlated to SPM ($0.53 \leq R^2 \leq 0.78$ for Huveaune River, $0.68 \leq R^2 \leq 0.93$ for Jarret River) as it is observed for instance in the Moutoussé River during floods *(Roussiez et al., 2013)*. Their average concentrations were similar in the two rivers (Table V.1). Some differences, however, were observed between metals. In Huveaune River, particulate Cu, Pb, Cd, Zn and Ni were much more concentrated during the second rain despite a lower SPM concentration (Fig. V.2B and V.2D).

Oppositely, particulate Co was evenly distributed between the 2 rains. In Jarret River, particulate Cu, Pb, Cd and Zn were more concentrated during the first rain and particulate Co and Ni concentrations were evenly distributed between the 2 rains. Between the 2 rains particulate metal concentrations returned to baseflow values only in Jarret River, confirming the high reactivity of this urbanized river.



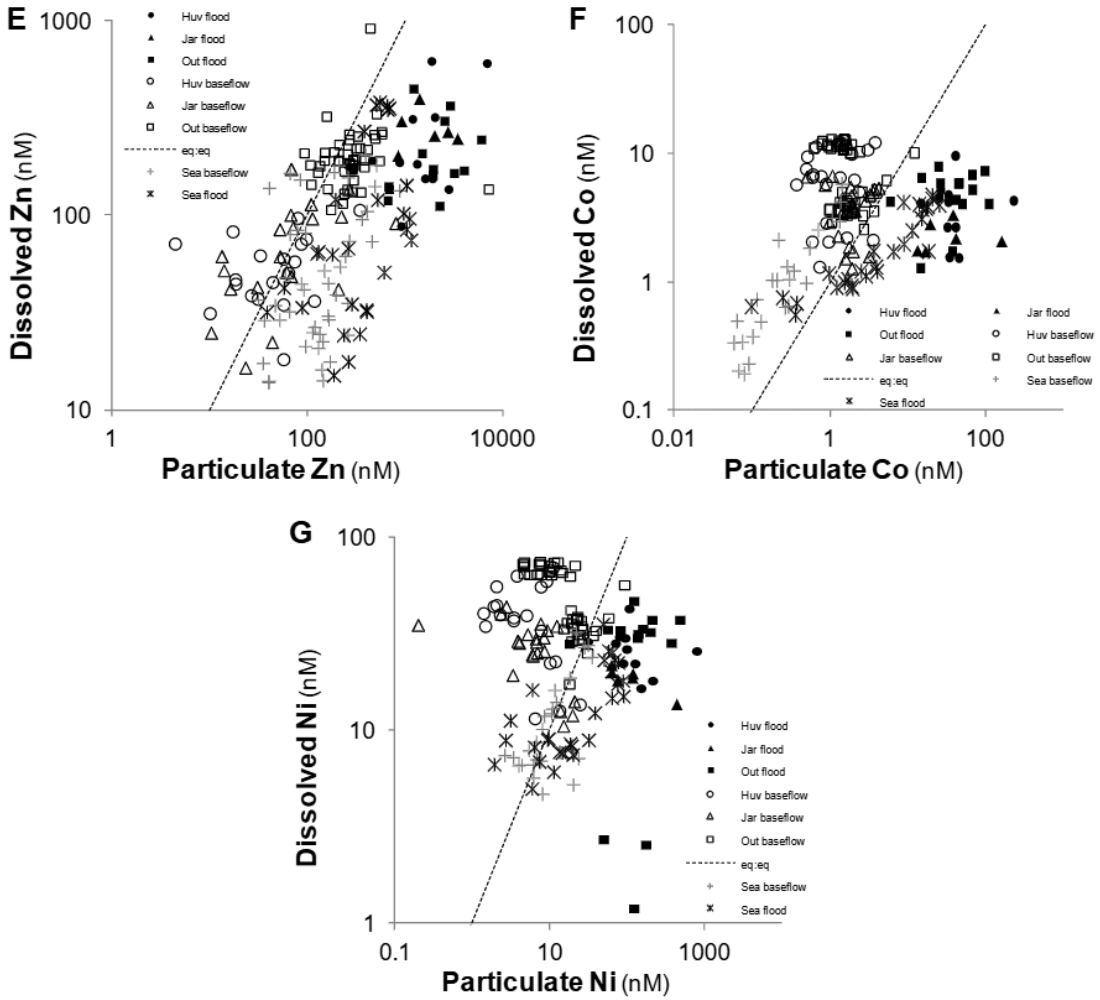


Figure V.3: Variation of dissolved element concentrations as a function of particulate element concentrations for organic carbon (A), Cu (B), Pb (C), Cd (D), Zn (E), Co (F) and Ni (G) for all flood samples in comparison to baseflow ones *(Oursel et al., 2013)* (Huv: Huveaune; Jar: Jarret; Out: Outlet); the dotted line (eq:eq) represents the same metal concentration in the dissolved and particulate phases.

The behaviour of dissolved metals in rivers during the flood was also different between each rain and rivers. Dissolved Cu is given as an example in Figure V.2D. In Huveaune River, dissolved Cu increased at the beginning of each increasing flood, decreased during the flow peak and returned close to the baseflow concentration between the 2 rains, when in Jarret River it decreased with increasing flow and increased between the two rains. Dissolved Pb, Cd and Zn showed the same trend as dissolved Cu during the flood but dissolved Co and Ni had a different behaviour. Well correlated one to the other (R^2 0.94), they increased at the beginning of the first flood in both Huveaune and Jarret Rivers, decreased at the flow peak, but increased only in Jarret River at the

beginning of the second flood. Large differences in metal behaviours between metals during a flood and between floods for a given metal were also observed in Eygoutier River by *Nicolau et al. (2012)*, such differences attesting the high impact of the spatial and temporal distribution of rain intensity within the catchment areas *(Luck et Ben Othman, 1998*). This probably resulted from the weathering of more polluted particles from the soil's surface at the beginning of the flood, as well as the increase of the sand fraction during the flood *(Radakovitch et al., 2008)*.

The dissolved metal concentration as a function of the particulate metal concentration for baseflow and floods in rivers and at the outlet is given in Figure V.3. In rivers, during baseflow conditions, Cu, Cd and Zn were on average evenly distributed between the dissolved and particulate fractions, Cu dissolved fraction values being higher in Jarret River than in Huveaune River. Pb was mainly contained in the particulate fraction and Co and Ni mainly contained in the dissolved fraction. At the outlet, in baseflow conditions, dissolved concentrations were identical to those in rivers for all metals except Zn exhibiting higher values than in rivers. Oppositely, particulate concentrations strongly increased for all metals, signature of treated wastewater inputs *(Oursel et al., 2013)*. During floods, concentrations of Cu, Cd, Zn and Pb increased in both dissolved and particulate fractions, but with an increase of the particulate/dissolved ratio. Concentrations of Co and Ni increased only in the particulate fraction, concentrations in the dissolved fraction remaining constant or slightly diminishing. No significant differences were observed between rivers and outlet values, indicating that the WWTP signature was override by the rivers water, contrarily to baseflow conditions *(Oursel et al., 2013)*. Absence of significant relationships between dissolved and particulate trace metals concentrations signify that their fractionation during flood events didn't followed a simple partition but much complexes rules, needing deeper study to be able to predict trace metals behaviour in such conditions

V-2.3.1.3.2. Minor and trace elements content in the particulate fraction

No significant trend was observed for metal contents as a function of time during the flood (data not shown). *Oursel et al. (2014)* have shown that metals contents in the particulate fraction of the Huveaune and Jarret Rivers were close to those observed in the Rhône River, but when normalizing the values to Al content particles from Huveaune and Jarret Rivers appeared to be more contaminated. Metal contents in rivers during floods were in the same order of concentrations than those observed during baseflow periods *(Oursel et al., 2013)* indicating the same origin of particles during baseflow and flood periods. Nevertheless, in the Huveaune River, when the river

flow increased, Cd and Cr contents decreased (data not shown) as it was observed in the Rhône River in floods *(Radakovitch et al., 2008)*. In the Jarret River, some differences were observed, when the river flow increased, Al, Co, Fe, Li, Mn, Ni, and V contents decreased until, more or less, constant values giving an indication of the background value. On the contrary, Cd, Cu, Pb and Zn contents increased with increasing flow, indicating additional anthropogenic contamination. Some metal contents had good correlations one to each other, testifying similar origin and/or behaviour. In both rivers, Li, V and Fe contents presented a good correlation to Al content (R^2 of 0.75, 0.69 and 0.50, respectively), an example is given with Li in Figure V.4A. This is consistent with the fact that these elements in rivers are known to be mainly related with rock weathering *(Millot et al., 2010 ; Schiller et Mao, 2000)*.

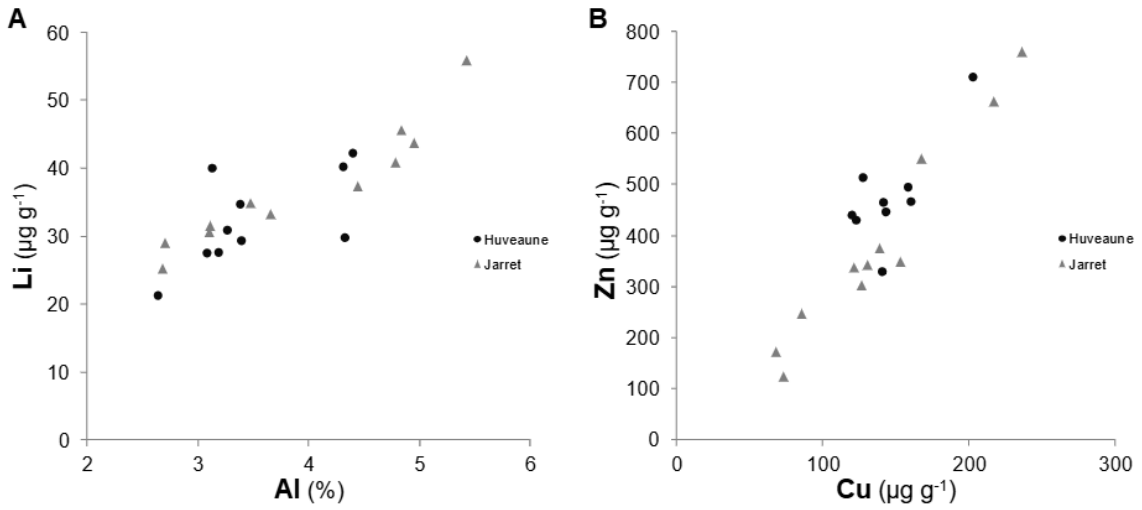


Figure V.4: Variations of (A) particulate Li content as a function of Al content and (B) Zn content as a function of Cu content.

Regarding non-crustal elements, absence of correlations with Al suggests that anthropogenic sources are dominant compared to natural ones. Cu was correlated with Zn (R^2 0.81, Fig. V.4B) and Cd with Pb (R^2 0.74) which informed about their similar source or reactivity.

	SPM (mg L^{-1})	**DOC** (mg L^{-1})	**POC** (mg g^{-1})	**Cu** (nM)		**Pb** (nM)		**Cd** (nM)		**Zn** (nM)		**Co** (nM)		**Ni** (nM)		**As** (nM)	
				D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P
Huveaune-average	200	4,8	69	79	640	1,5	210	0,19	2,3	270	1900	4,0	48	27	160	9,9	38
(min-max)	*(78-490)*	*(2.3-5.8)*	*(52-92)*	*(28-193)*	*(140-2200)*	*(0.57-2.6)*	*(39-980)*	*(0.05-0.60)*	*(0.51-12)*	*(88-620)*	*(460-6900)*	*(1.5-9.4)*	*(15-230)*	*(17-43)*	*(31-800)*	*(9.6-10)*	*(24-50)*
Jarret-average	230	6,4	91	88	580	1,7	150	*0,22*	*1,7*	*280*	*1700*	*2,3*	*44*	*19*	*140*	*9,1*	*17*
(min-max)	*(120-460)*	*(3.7-8.6)*	*(55-130)*	*(33-130)*	*(240-1400)*	*(1.3-2.3)*	*(43-420)*	*(0.12-0.36)*	*(0.7-3.4)*	*(200-400)*	*(630-3400)*	*(1.7-3.3)*	*(13-160)*	*(14-22)*	*(63-440)*	*(9.0-9.1)*	*(13-20)*
Outlet-average	210	5,4	100	59	680	3,5	210	0,16	2,5	210	2100	5,0	46	27	170		
(min-max)	*(35-590)*	*(3.2-8.0)*	*(54-170)*	*(22-85)*	*(100-1900)*	*(0.88-14)*	*(21-700)*	*(0.05-0.25)*	*(0.27-6.1)*	*(110-450)*	*(290-6000)*	*(1.3-7.7)*	*(5.9-110)*	*(1.2-47)*	*(18-490)*		
Seawater-average	4,5	1,0	43	3,3	5,2	0,25	0,26	0,07	0,04	21	120	0,52	0,24	8,4	14	21	0,44
(min-max)	*(3.1-6.0)*	*(0.8-1.2)*	*(21-65)*	*(1.6-4.1)*	*(1.9-9.2)*	*(0.14-0.36)*	*(0.04-0.37)*	*(0.05-0.08)*	*(0.01-0.09)*	*(14-31)*	*(61-160)*	*(0.22-1.0)*	*(0.06-0.55)*	*(5.7-9.9)*	*(6.1-20)*	*(20-21)*	*(0.32-0.54)*
Eygoutier-average	260	17	150	52	720	5,6	230	0,051	14	20	3300				120		
Rhône-average	660			31	260	0,34	98		2,0	35	970		87	18	310	27	
(min-max)	*(95-2900)*			*(16-50)*	*(42-990)*	*(0.076-2.1)*	*(15-600)*		*(0.34-7.1)*	*(11-130)*	*(190-3600)*		*(17-300)*	*(14-28)*	*(63-1100)*	*(16-63)*	

Tableau V.1: Variations of dissolved (D) and particulate (P) elements concentrations in the rivers, at the outlet and in the seawater end-member compared to the Eygoutier River *(Nicolau et al., 2012)* and to the Rhône River *(Ollivier et al., 2011)*.

V-2.3.2. Dynamics of elements in the mixing zone

Sampling inside the outlet during rain events was impossible due to sea conditions. As the rivers were largely the main contributors at the outlets, we supposed that metals concentrations at the outlets were close to rivers values for the 3 flood campaigns.

V-2.3.2.1. Suspended particulate matter

The distribution of SPM along the salinity gradient decreased with increasing salinity, showing for each flood campaign a conservative behaviour (data not shown) which signified that freshwater SPM (min 135, max 195 mg L^{-1}) were just diluted in seawater without significant flocculation processes. Differences between the flood campaigns were due to the quantity of SPM discharged to the sea at the outlets. The baseflow with WWTP bypass campaign (18/04/2012) showed also a conservative behaviour, with SPM values in the range of flood events (data not shown).

V-2.3.2.2. DOC and POC

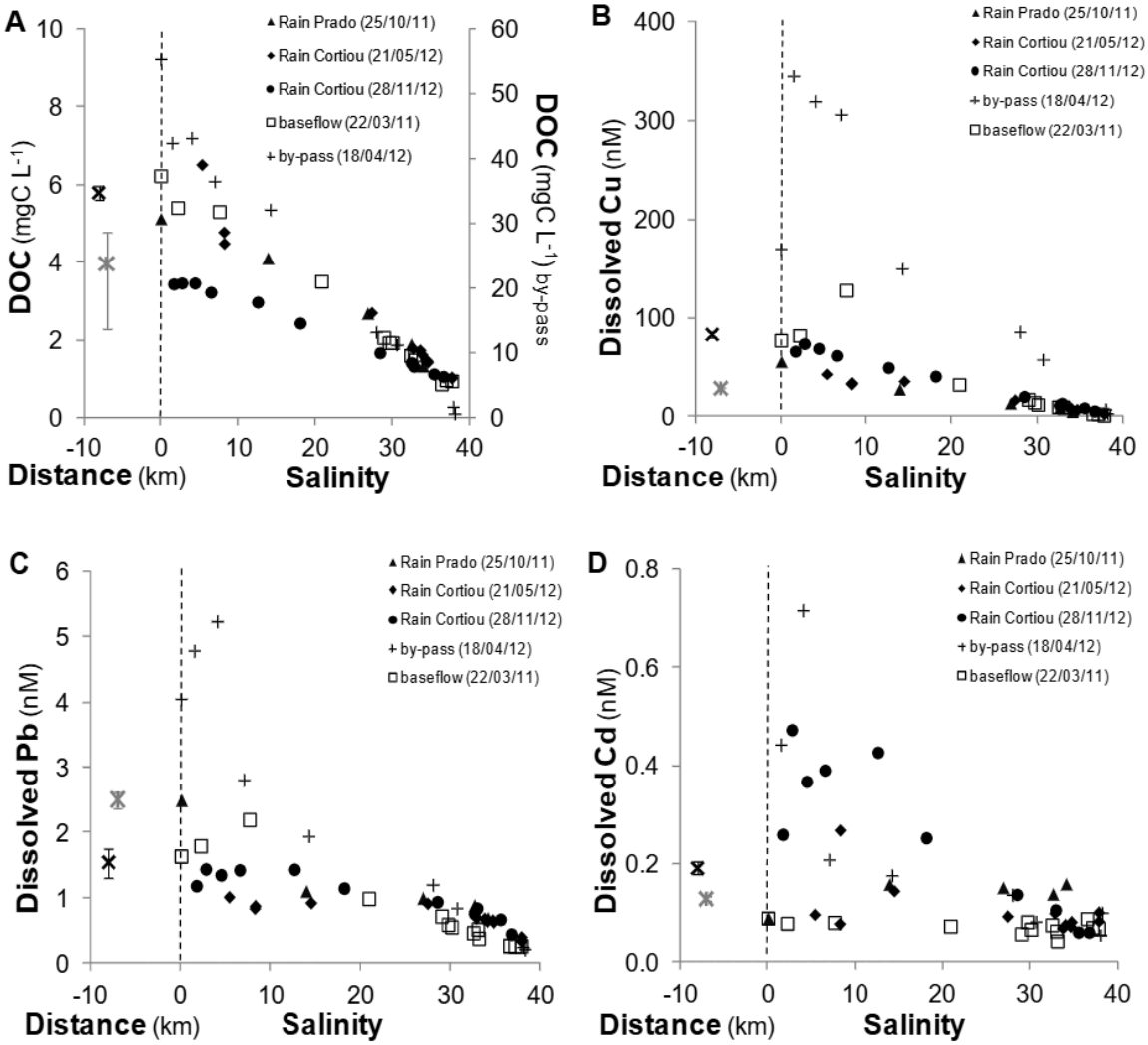
DOC and dissolved Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Ni and As as a function of salinity for the flood and the baseflow campaigns are given in Figure V.5. Average DOC in rivers during the 3 flood campaigns was 4.0 mgC L^{-1} (min 2.3, max 4.8) for Huveaune River and 5.8 mgC L^{-1} (min 5.6, max 6.0) for Jarret River, so in the range of values recorded during the flood monitoring (18/09/2009). No differences were observed between on-field and in-lab filtrations neither in rivers nor in plume samples. During floods as well as in baseflow conditions the DOC values decreased in the plume with increasing salinity following a conservative behaviour (Fig. V.5A), as it was already observed by *Pujo-Pay et al. (2006)* in the Rhône River Plume. This contrasts with the non-conservative behaviour observed in the Krka River estuary *(Louis et al., 2009a ; Sempere et Cauwet, 1995)*, a peculiarity due to the low DOC level in the freshwater end-member enhancing possible effects from biological activities. *Oursel et al. (2013)* have shown that for the by-pass campaign DOC concentrations were higher in outlet, especially when samples were directly filtered on field. In that case, DOC showed non conservative trend along the salinity gradient for both filtrations.

During floods in river average POC contents were similar, close to 60 mgC g^{-1}, and along the salinity gradient POC content decreased with increasing salinity but no clear trend was observed (data not shown). During the by-passed campaign, even if SPM concentrations were similar to

those recorded during floods (~200 mg L^{-1}), POC content was much higher (~400 mg g^{-1}) signature of organic-rich particles from untreated wastewaters.

V-2.3.2.3. Trace metals

For all studied metals from flood campaigns no differences were observed between on-field and in-lab filtration, contrarily to what was observed for baseflow campaigns *(Oursel et al., 2013)*. This signifies that metals at the outlet were in equilibrium between dissolved and particulate fractions, and that remobilisation processes potentially occurring along the salinity gradient are less rapid.



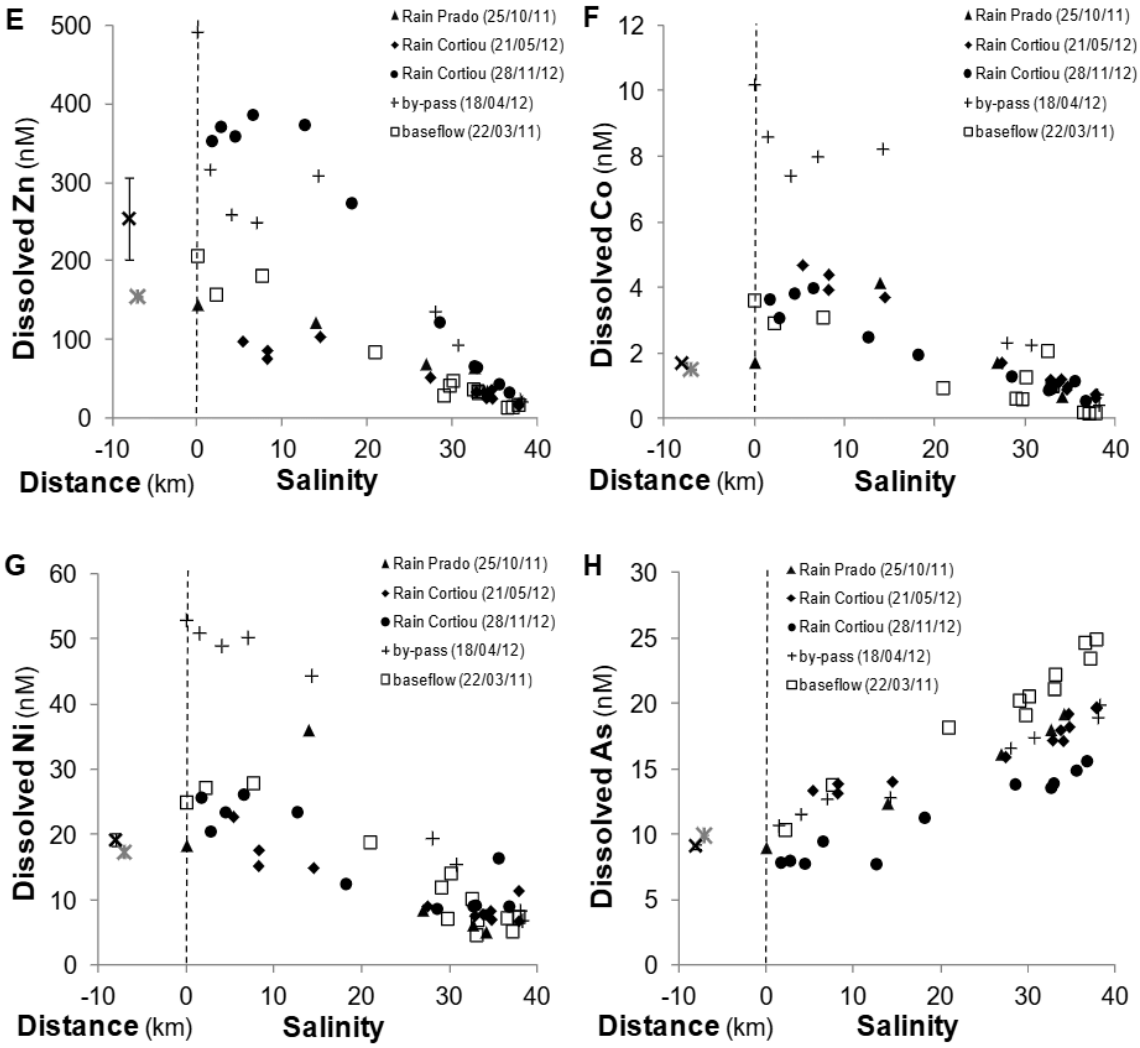


Figure V.5: Variation of DOC and dissolved metal in Huveaune (✳) and in Jarret (×) rivers, as a function of the distance until outlet, and from outlet to seawater, as a function of the salinity gradient for rain, baseflow and by passed sampling campaigns for DOC (A), Cu (B), Pb (C), Cd (D), Zn (E), Co (F), Ni (G) and As (H); vertical lines at river points join maximum and minimum values.

V-2.3.2.3.1. Cu

During floods, dissolved Cu decreased with increasing salinity following a quasi-conservative trend (Fig. V.5B), as already observed in the Rhône River plume *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)*, in the Danube estuary *(Guieu et al., 1998)* and in the Mississippi plume *(Shim et al., 2012)*. Oppositely, Cu behaviour when WWTP was by-passed and during baseflow conditions was different, showing points well above the conservative mixing line at low salinity, indicating a fast metal released from particles. During the WWTP by-pass, dissolved Cu at the beginning of the

plume reached 350 nM, more than 100-fold higher than value recorded at the marine end-member (3.3 nM). Such high levels, overpassing PNEC values for marine waters, most probably caused significant effects to leaving micro-organisms. During floods, Cu was mainly associated to particulate fraction (more than 90%) at the outlet but its fractionation evolved progressively in the plume towards a more evenly distribution between dissolved and particulate fractions in the marine end-member (Fig. V.3B).

V-2.3.2.3.2. Pb

During floods, the decrease of dissolved Pb with increasing salinity was non-conservative with points slightly above the conservative line at salinity between 15 and 35 (Fig. V.5C), when in baseflow conditions points were above the conservative mixing line at low salinity, especially during the WWTP by-pass event. Both conditions indicate desorption of Pb from particles, but observed differences between flood and baseflow conditions could results from different desorption kinetic and/or different mixing time. This contrast with conservative behaviour of dissolved Pb observed in the Rhône River plume *(Elbaz-Poulichet el al., 1996)* or in the Gironde estuary *(Kraepiel et al., 1997)*. At any period Pb was mainly in the particulate fraction (more than 95%) at the outlet and evolved progressively in the plume towards a lower particulate/dissolved fractionation (Fig. V.3C).

V-2.3.2.3.3. Cd

During the 25/10/2011 flood and in baseflow conditions, dissolved Cd remained quite constant with increasing salinity showing a quasi-conservative behaviour as it was observed in other study *(Michel et al., 2000)*. During the 2 other flood campaigns and the WWTP by-pass event, points far above the theoretical conservative mixing line indicated a release of Cd from particles (Fig. V.5D). Such desorption is well documented and is related to the formation of stable and soluble chlorocomplexes in the dissolve fraction *(Dai et Martin, 1995 ; Elbaz-Poulichet et al., 1987 ; Waeles et al., 2008)*. This process also explain that, even if Cd was mainly found in the particulate fraction (more than 94%) during flood events at the outlet, it passed mainly in the dissolved fraction at the end of the plume (Fig. V.3D).

V-2.3.2.3.4. Zn

During two floods (25/10/2011 and 21/05/2012) and in baseflow conditions, dissolved Zn decreased with increasing salinity with a quasi-conservative behaviour (Fig. V.5E) as it was observed in the Gironde estuary *(Michel et al., 2000)*. During the 28/11/2012 flood, points above the mixing line indicated a released of Zn from particles at low salinity as previously reported for the Scheldt estuary *(Zwolsman et al., 1997)* and Rhône River plume *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)*. During the WWTP by-pass event, points situated far below the mixing line at salinity lower than 15 indicate an adsorption on particles. The particulate/dissolved fractionation of Zn remained quite constant along the salinity gradient during flood events, but increased in baseflow conditions (Fig. V.3E). However during floods, Zn was mainly found in the particulate fraction (more than 90%) at the outlet.

V-2.3.2.3.5. Co

During floods, dissolved Co exhibited a non-conservative behaviour with points above the mixing line (Fig. V.5F), indicating Co release from particles at low salinity as it was observed in the Sagami and Wasaka estuaries *(Takata et al., 2010)* and in the Hudson River estuary *(Tovar-Sánchez et al., 2004)*. In baseflow conditions and during the WWTP by-pass event, dissolved Co showed a quasi-conservative behaviour. Particulate Co was the dominant fraction during floods in outlet (more than 90%) and oppositely to Zn, the particulate/dissolved fractionation of Co remained quite constant in the plume in baseflow conditions, but decreased during flood events (Fig. V.3F).

V-2.3.2.3.6. Ni

In any conditions dissolved Ni decreased with increasing salinity with a non-conservative behaviour, with points were located above the mixing line indicating Ni release from particles (Fig. V.5G), when conservative behaviours were commonly observed in the Ob and Yenisey estuaries *(Dai et Martin, 1995)*, in the Rhône River plume *(Elbaz-Poulichet et al., 1996)* and in the Gironde estuary *(Michel et al., 2000)*. As Ni was mainly in the dissolved fraction in baseflow conditions and in the particulate fraction in floods (more than 80%), the particulate/dissolved fractionation of Ni increased in the plume in baseflow conditions, but decreased during flood events (Fig. V.3G).

V-2.3.2.3.7. As

Whatever the conditions, dissolved As increased with increasing salinity showing a conservative behaviour (Fig. V.5H) as it was reported in the Gironde estuary (Michel et al., 2000) or in the Krka River estuary *(Seyler et Martin., 1991)*. This conservative behaviour contrasted with a non-conservative behaviour observed for instance in the Penzé estuary *(Vandenhecke et al., 2010)*. In this last study, the non-conservative behaviour was ascribed to inputs of dissolved As probably from sediments *(Vandenhecke et al., 2010)*, a mechanism not expected in our case considering the surface extension of the plume. In the Krka River estuary, dissolved As concentration was lower in the Krka River than in the Mediterranean Sea due a low contamination of the Krka river basin *(Seyler et Martin., 1991)*. Total dissolved As was observed between 12.4 and 18.9 nM in the Adriatic Sea *(Pettine et al., 1997)*, slightly lower than in this study (21 nM, Table V.1). In baseflow period, in rivers and in outlet, dissolved As form was dominant (in higher proportion in outlet) whereas during floods, particulate fraction dominated (70-80%). Finally in the marine end-member dissolved As was in higher proportions compared to particulate one.

V-2.3.3. Remobilization experiment

Before mixing of the artificial flood outlet sample with seawater, some differences between outlet baseflow sample and the artificial flood outlet one can be observed (Fig. V.6A to C, open *vs.* closed symbol at S=0). Indeed, for all studied dissolved metals, concentrations were higher in the artificial flood sample, signature of a partial desorption from particles for all studied ETM. For instance Cu dissolved concentration is 7-fold increased (Fig. V.6A). However, the particulate fraction remained dominant (> 85%) for all ETM, a similar situation as the one encountered with field samples from rivers and outlet during flood events, even if the SPM concentration (800 $mg.L^{-1}$) in the artificial flood outlet sample remained higher than the values recorded during the different campaigns which will probably enhance the remobilisation amplitudes.

Figure V.6 summarized the results obtained for 3 contrasted cases: Cu, Cd and Pb. The DOC (data not shown) showed a conservative behaviour with salinity, in agreement with field data (Fig. V.5A). Conversely, dissolved metals concentrations showed significant discrepancies with theoretical mixing lines, these discrepancies depending on time, metal and salinity. For all trace metals, a release of dissolved metals from SPM was observed and increased with mixing time to be the highest after 24 h.

Regarding Cu (Fig. V.6A), the maximal factor of increase between the remobilized metal concentration and the theoretical one (assuming conservative behavior) reached 13. At low salinity (<10), dissolved Cu concentration represented more than 60-fold higher than concentration at the marine end-member. However, the highest percent of Cu release occurred at higher salinity (S 30), corresponding to ~34% of the particulate Cu content. The same behaviour was observed for dissolved Ni and Zn, with a highest release at low salinity 6- and 21-fold higher, respectively, than concentration at the marine end-member (8.4 and 21 nM, respectively). Highest percent of Ni and Zn releases also occured at S=30, corresponding to ~12 and 20% of the particulate Ni and Zn contents, respectively. Such behaviour was quite similar to what was observed in the plumes from the third flood, the WWTP by-pass event and the baseflow conditions.

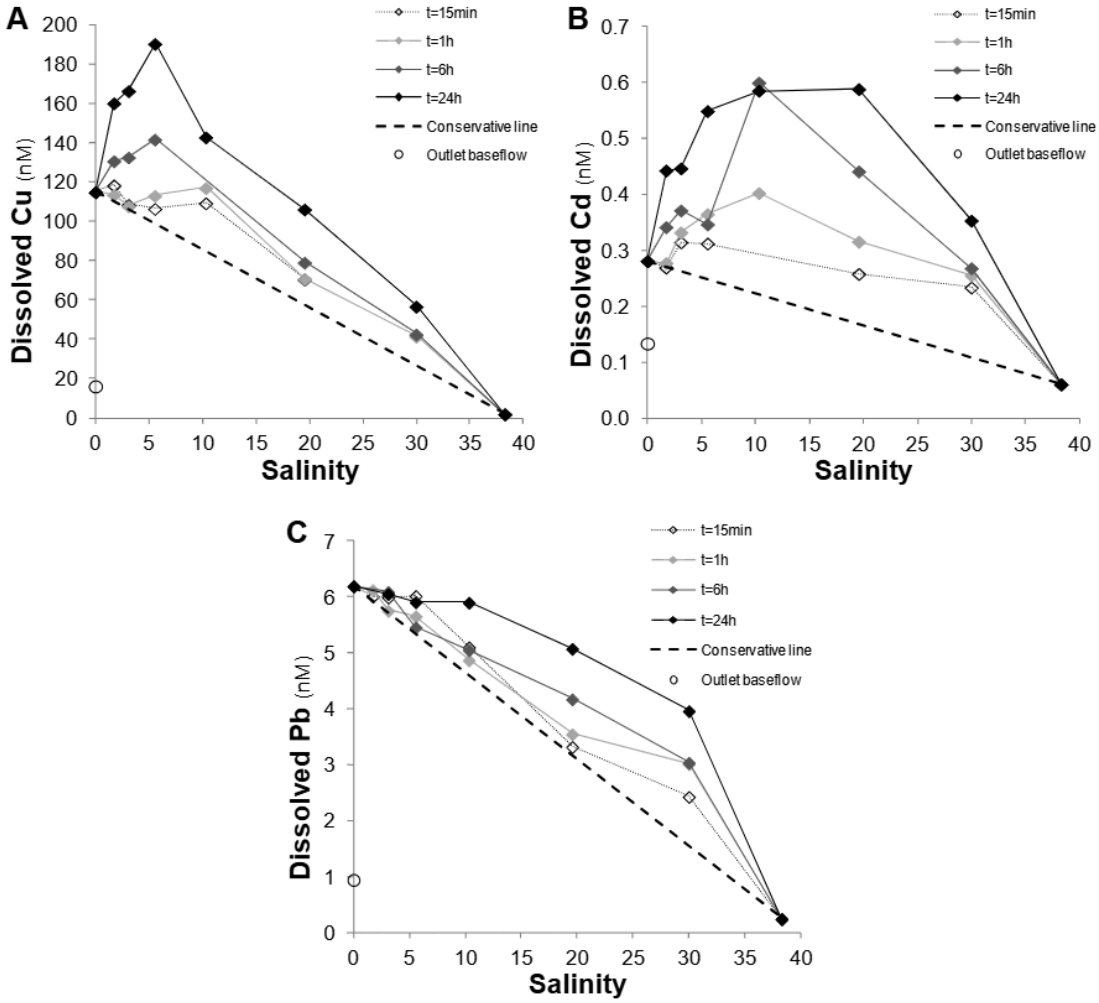


Figure V.6: Dissolved Cu (A), Cd (B) and Pb (C) as a function of salinity after different mixing time during the remobilization experiment of the artificial flood outlet sample with marine end-member (see text for more explanation).

Considering Cd (Fig. V.6B), the highest release was encountered at intermediate salinity (10<S<20), resulting in a dissolved Cd concentration more than 8-fold higher than the concentration of the marine end-member (0.07 nM on average). As for Cu, Ni and Zn, the highest percent of Cd release occurred at S=30 corresponding to more than 27% of particulate Cd content. Cd behaviour in the remobilization experiment was quite similar to what was observed during 2 of the 3 flood campaigns and the WWTP by-pass event. The fact that such behaviour was not observed in baseflow conditions is likely due to very low Cd concentrations in the particulate fraction at the outlet, so that Cd desorption if exists couldn't significantly modify the dissolved Cd concentrations. Cd and Cu had a progressive desorption with increasing contact time at low salinity (S<10) and a faster desorption at higher salinity (S~30). This was due to salinity and to the particles quantity which were differents at the beginning and at the end of the mixing.

Finally regarding Pb (Fig. V.6C), the maximal factor of increase between remobilized and theoretical concentrations reached a value of 10 at S=30, corresponding to ~5.7% of the particulate Pb content. The dissolved Pb concentration at low salinity was more than 24-fold higher than in the marine end-member (0.24 nM on average). Pb behaviour in the remobilization experiment was coherent with field observations during two flood campaigns showing Pb desorption at high salinity. The Pb desorption at low salinity observed in baseflow conditions and during the WWTP by-pass event is likely due to differences in the Pb-bearing phases at the outlet. Co had the same behaviour as Pb, the highest percent of release also occurred at S=30 corresponding to more than 25% of the particulate Co content.

Considering that the flood deposit used for this experiment was not a particularly contaminated sample, releases could be more important implying a higher dissolved phase contamination. Compared to the metals behaviour in the salinity gradient assessed by field campaigns (Fig. V.5), this remobilization experiment conduced for most of the studied elements to similar patterns but amplifying the remobilization intensities for the highest contact time. This suggest that even if trace metals remobilization from particles in surface plume is reduced, such processes could continue during particles settling to the sediments in the coastal zone, and subsequent resuspension events due to wave, wind, … . Indeed, if remobilization kinetics of hours to day are unexpected for low salinity conditions, due to fast water mixing, when occurring at higher salinity such long kinetics leading to high metal release are more than probable, enhancing the impact of pollutants discharge to the coastal area.

V-2.4. Concluding remarks

Dynamic of trace metals was investigated during flood events in the main tributaries of a large coastal Mediterranean agglomeration and along the salinity gradient when discharged to the coastal zone. Obtained results have shown that during rain period the dissolved and particulate metal dynamics in rivers are flood, river and element dependent. The studied system is highly dynamic and responds rapidly after a rain which is typical of Mediterranean coastal rivers, especially when the water catchment is urbanized. Metals contamination was brought mainly as particulate (even in the outlet) that originated from impervious surfaces leaching and soil erosion and brought a high quantity of SPM and associated pollutants.

In outlet the average concentrations of dissolved and particulate metals were in the same range of concentrations than river ones. So, contrarily to the baseflow period where the WWTP signature is predominant in outlet, during a rain period the WWTP signature is hidden to the benefit of the rivers. As flood events brought to the sea the main part (~ 94%) of the annual SPM discharge, and as trace metals contents are not significantly different between rain and baseflow conditions, annual particulate metals fluxes are most probably governed by rain events, as already observed in similar Mediterranean rivers. Oppositely, annual dissolved metals fluxes are probably mainly brought during baseflow conditions, due to the strong influence of treated/untreated wastewaters inputs. However, a correct evaluation of the global pollutants discharge to the coastal zone will required systematic monitoring of inputs associated to hydrodynamic modelling of their fate in the coastal zone.

When discharged to the coastal zone, most of the studied elements present non-conservative behaviour along the salinity gradient due to desorption from particles, especially at highest salinity. Apparent inconsistency between floods may be due temporal variations of metal-bearing phases at the outlet and depend on metals partitioning (dissolved/particulate) in the freshwater end-member before discharging in the sea.

The performed lab remobilisation experiments have confirmed these observations and suggest that metals desorption from particles could go on during particles settling to the sediments or subsequent resuspension events. Specific events, as WWTP by-pass in baseflow conditions, can result in a higher contamination of the dissolved phase (close to 350 nM of dissolved Cu).

Further studies will have to be performed to investigate the impact of this pollutants discharge to the coastal zone for the micro- and macro-organisms, but also on a wider scale to evaluate the

impact of large coastal agglomerations to the Mediterranean Sea in comparison to other main sources (rivers, aerosols).

Acknowledgments

The authors would like to thank all people who participated at sampling campaigns, for their help in samples preparation. The authors would also like to thank "Météo-France" (Y. Bidet), "MIO" (C. Yohia), "SERAM" (A. Queau), and "DEA" of Marseille city (Z. Djelalli) for access to the study site, material installation, flow and rainfall values, meteorological data at the Marseille observatory station ("GIRAC-PACA" project). The authors would also like to thank Dang Duc Huy for dissolved As analysis.

This collaborative work and B. Oursel Ph.D. were financially supported by the "ANR CES MARSECO" and the "GIRAC-PACA" projects (FUI, TPM, Région Provence Alpes Côte d'Azur); this study was part of the "MerMex-WP3-C3A" and international "IMBER" projects.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur la dynamique et le transfert des contaminants métalliques en zone côtière méditerranéenne, avec comme site d'étude l'agglomération marseillaise. L'étude présentée ici est originale par plusieurs aspects. En effet, cette agglomération possède la STEP enterrée la plus grande d'Europe, dont les rejets d'effluents traités ou non sont mélangés aux eaux de 2 rivières côtières avant d'être directement déversés à la surface de la mer méditerranée dans la Calanque de Cortiou, site intégré au Parc National des Calanques. Cette caractéristique à laquelle s'ajoute le fonctionnement impulsionnel du système, lié aux conditions météorologiques, influencent fortement la dynamique des contaminants. Aux vues de ces spécificités, ce travail de recherche, financé par les projets GIRAC-PACA, MARSECO et MERMEX-C3A, a eu pour buts de comprendre et de caractériser le fonctionnement du système sous différentes conditions climatiques (i.e. temps sec *vs.* temps de pluie) et d'étudier le comportement et le devenir de différents ETM (principalement: Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Ni, As) et du carbone organique lors du transfert en mer dans un panache de surface. Pour répondre à cette problématique, plusieurs campagnes de terrain en mer ont eu lieu par temps sec et en crue, le long d'un transect de la côte vers le large au niveau des rejets et dans la mesure du possible aux mêmes stations prédéfinies lors des premières campagnes. Par temps sec, dans les rivières les mesures ponctuelles ont permis de connaitre le régime de base de ces dernières et dans les émissaires, les mesures ponctuelles et le monitoring sur une journée des eaux ont permis d'extraire la signature de la STEP dans les rejets. Par temps de pluie, un suivi de crue sur une journée dans les rivières et les émissaires a permis d'étudier la réactivité du système en conditions de pluie. Pour comparer les résultats obtenus lors des campagnes de terrain et pour avoir une idée de la dynamique en mer lors d'une crue, des expériences de remobilisation en laboratoire ont été réalisées pour recréer les cinétiques observées dans le gradient de salinité lors d'un temps sec et d'une crue. Une étude particulière a aussi été menée sur le devenir des particules lors de leur rejet en mer, à la fois à l'aide de particules caractérisant le temps sec (prélèvement à l'aide d'une ogive) et de particules représentatives d'une crue (laisse de crue). Pour cela, une expérience de vitesse de chute, développée au laboratoire, a été mise en œuvre afin de séparer les particules transitant dans les tributaires (sous les différentes conditions climatiques) en 14 classes de tailles, dans le but de les caractériser d'un point de vue chimique (teneur en ETM, carbone) mais aussi d'un point de vue physique (vitesse de chute, diamètre moyen). Cette étude, menée en étroite collaboration avec les modélisateurs de l'IFREMER a permis par la suite, d'obtenir des paramètres physiques et chimiques implémentant leur modèle hydro-sédimentaire afin de mieux évaluer le devenir en mer des polluants particulaires. Enfin, des sédiments de surface ont été prélevés le long d'un transect de la côte vers le large au niveau des rejets en mer par des plongeurs (LCE, AMU), afin d'étudier les niveaux de

contamination et de comparer les résultats obtenus à ceux issus des expériences de vitesse de chute et de la modélisation hydro-sédimentaire.

Par temps sec, les résultats ont montré que les concentrations en COD et en ETM mesurées dans l'Huveaune et le Jarret sont comparables à celles relevées dans d'autres petites rivières côtières méditerranéennes. Cependant dans les émissaires, pour la plupart des éléments mesurés, la signature des rivières est masquée par les rejets d'effluents traités. En effet, les rejets de la STEP sont caractérisés par une forte concentration en MO (dissoute et particulaire) et représentent plus de 80% des flux de Ag, Cu, DOC, Fe, Pb et Sn total apportés au milieu marin. Les calculs de flux annuels ont d'ailleurs bien démontré l'impact de ces apports de temps sec sur le milieu côtier puisqu'environ 2 t de Cu, dont plus de 80% viennent de la STEP, sont déversées par an en mer. Cette valeur est comparable à ce qui a été évalué dans la partie aval de la Seine pour les rejets industriels et urbains, la différence notable étant que dans ce dernier cas ces apports ne constituent qu'une fraction mineure par rapport à l'apport global du fleuve *(Lachambre et Fisson, 2007)*.

Par temps de pluie, le système hydrologique marseillais est très dynamique. En effet, les rivières présentent une variation temporelle très rapide des débits, de la charge particulaire et des concentrations en ETM et du carbone organique, aussi bien dans la phase dissoute que particulaire. Contrairement au temps sec où la signature de la STEP prédomine dans les émissaires, en crue la signature de la STEP est diluée, les rivières constituant le contributeur principal en polluants. Cette étude a démontré, cependant, qu'il était difficile de calculer des flux globaux dans un tel système en crue, car les concentrations dissoutes et particulaires en éléments dans les rivières sont élément- et pluie-dépendants, induisant une forte variabilité dans les apports au milieu côtier. L'endroit où tombe la pluie et son intensité sont donc certainement des éléments déterminants dans l'estimation des flux. S'il est possible de calculer des flux sur un épisode pluvieux, il semble difficile d'extrapoler les résultats obtenus à l'ensemble des évènements pluvieux sur une année afin d'aboutir à un flux annuel. Pour avoir une réelle estimation des flux en crue, il faudrait compléter cette étude avec plusieurs suivis de crue, caractérisant des pluies différentes (intensité, localisation, quantité d'eau, …), à l'aide de préleveurs automatiques installés dans les différents tributaires, permettant ainsi de générer des échantillons composites représentatifs des apports. Par ailleurs, pour avoir une meilleure idée des flux de MES lors des épisodes pluvieux, il faudrait équiper les rivières de capteurs mesurant la turbidité (par exemple toutes les heures), cette dernière étant directement reliée à la concentration en MES dans les rivières. Ces suivis de différentes pluies permettraient d'avoir une vision plus générale des flux en ETM apportés au milieu marin. De plus, le fait de suivre différentes pluies pourrait aider à la compréhension des sources potentielles de contaminants sur les bassins versants

respectifs et pourrait aider à trouver des solutions pour améliorer la qualité des systèmes. Enfin, il serait aussi intéressant d'instrumenter les rivières avant leur confluence, par exemple avec des capteurs de polluants (ex. mesures voltamétriques de métaux, fluorimétriques de HAP et/ou de MO, …), ce qui permettrait d'améliorer l'évaluation des flux à la mer et donc de l'impact pour la zone côtière, et pourrait également servir comme système d'alerte pour les autorités.

Les différentes campagnes de prélèvements en mer ont permis d'étudier le comportement des ETM dans la zone côtière et les processus mis en jeu. Bien que les temps de mélange de l'eau douce dans l'eau de mer soient rapides (< 1h) par rapport à ce qui peut être rencontré dans les zones estuariennes de grands fleuves, des processus de sorption/désorption ont lieu, modifiant la partition dissoute/particulaire des ETM en milieu côtier, donc leur devenir et probablement également leur effet sur les organismes. Le schéma bilan de la figure VI.1 présente une vision synoptique des différents comportements observés des ETM et du COD dans le gradient de salinité au niveau de la calanque de Cortiou, pour les conditions majeures rencontrées lors des prélèvements (temps sec, pluie et by-pass).

Les expériences de remobilisation en laboratoire ont permis de conforter ces hypothèses dans des conditions contrôlées. Par temps de pluie, les ETM arrivent dans le milieu côtier principalement sous forme particulaire et subissent des processus de désorption qui ne deviennent significatifs (en termes de pourcentage de métal désorbé) qu'aux plus fortes salinités, i.e. lorsque les temps de contact sont plus importants et que les processus de désorption (ex. complexation par Cl^-, compétition des cations divalents majeurs, …) sont plus efficaces. Il est probable que ces processus de désorption se poursuivent lors de la sédimentation des particules vers le sédiment et, subséquemment, au cours de phénomène de remise en suspension. Par temps sec, les processus sont probablement relativement différents et sont principalement contrôlés par la spécificité de l'apport. En effet, dans ces conditions, la contribution des eaux traitées par la STEP domine devant celles des rivières pour un grand nombre d'éléments. Le temps très court du processus de traitement (~1h) de la STEP ajouté à un mélange rapide entre ces eaux traitées et les eaux de rivières avant leur arrivée en zone côtière, conduit très probablement à un état de fractionnement dissous/particulaire des ETM hors équilibre.

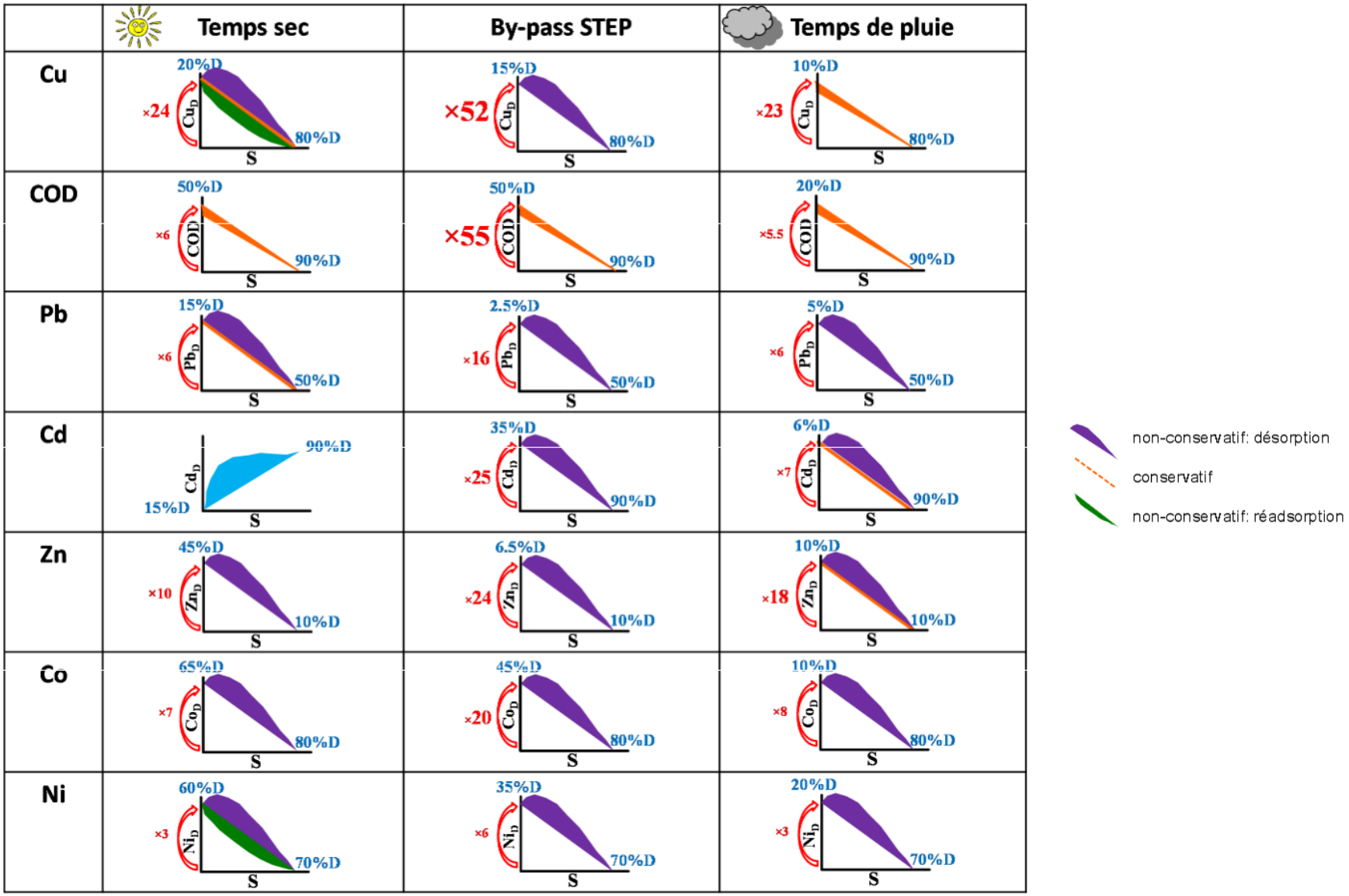


Figure VI.1: Schéma bilan résumant les différents comportements observés dans le gradient de salinité à la calanque de Cortiou.

Dans ces conditions particulières, ce travail de thèse a montré qu'il était indispensable de réaliser une filtration immédiate (i.e. on-field) des échantillons pour pouvoir évaluer correctement les concentrations dissoutes d'ETM. La majorité des ETM présente alors des comportements non-conservatifs dans le gradient de salinité, mettant en jeu des processus de désorption aux faibles salinités, i.e. au tout début du mélange. Les concentrations observées sont encore plus élevées lorsque la STEP ne fonctionne pas à son optimum, que ce soit dans le terme source (apport) qu'au cours du mélange (gradient de salinité). Si ce phénomène est probablement relativement rare pour le système étudié, il est, par contre, sans doute réaliste s'agissant du fonctionnement usuel dans d'autres régions méditerranéennes ne bénéficiant d'aucun traitement des eaux usées. Lors des différentes campagnes de prélèvements en mer, un aliquote de chaque échantillon a aussi été filtré et conservé dans le but de réaliser une étude sur la spéciation des ETM dissous dans le gradient de salinité. Faute de temps, les échantillons n'ont pas encore été analysés, mais une étude de la spéciation dissoute et particulaire permettrait de savoir sous quelles formes sont les ETM dissous (libre, labile, réductible ou inerte) et particulaire (adsorbés, internalisés, …), ce qui permettrait de mieux comprendre la dynamique et les mécanismes de transfert en mer et de mieux évaluer les effets potentiels vis-à-vis des organismes. En effet, les concentrations en ETM mesurées dans le gradient dépassent les valeurs du PNEC (Predicted No Effect Concentration) pour la plupart des ETM considérés, il y a donc un risque potentiel de toxicité vis-à-vis de l'environnement aquatique à proximité des rejets. Il apparait donc primordial d'étudier dans le futur, les mécanismes régissant le transfert de ces ETM vers la chaîne trophique, dans ce cadre très particulier d'apports urbains en zone côtière. Par exemple, ces particules apportées étant très riches en matière organique et simultanément relativement polluées, elles pourraient être directement assimilées par des micro-organismes (ex. zooplancton) et macro-organismes (ex. poissons venant se nourrir dans le panache), constituant ainsi une voie d'exposition aux polluants relativement inhabituelle, qu'il faudrait évaluer que ce soit à un niveau scientifique (pour améliorer les connaissances du transferts de polluants vers la chaine trophique et des effets sanitaires), mais également sanitaire (quid des poissons qui viendraient s'alimenter sur ce site et seraient ensuite péchés ?). De plus, si ce travail de thèse a permis de documenter le comportement de certains polluants inorganiques, des études similaires devraient très probablement être menées pour d'autres polluants inorganiques (ex. Ag), mais aussi organiques (ex. HAP, PCB, pesticides, pharmaceutiques) pour lesquels la stratégie mise en place pourraient s'avérer utile.

Concernant l'expérience de vitesse de chute, les résultats ont montré que la fraction fine est la plus contaminée en ETM (particulièrement pour l'échantillon caractérisé par un by-pass de STEP),

mais que les contributions des fractions sableuses et silts grossiers à la contamination globale sont les plus importantes. Les résultats de la modélisation hydro-sédimentaire réalisée par l'IFREMER, utilisant les caractéristiques définies par cette étude, ont montré une cohérence entre la dynamique des particules qui sédimentent à proximité des rejets ou au contraire qui sont exportées au large et l'étude de la contamination métallique des sédiments de surface dans la calanque de Cortiou. D'autres expériences de vitesses de chute ont aussi été réalisées au laboratoire sur les mêmes échantillons, dans le but d'étudier et d'avoir une idée de la distribution des contaminants organiques (HAP, PCB). Ces nouvelles expériences ont été mise en œuvre en partenariat avec le laboratoire du Pr. Doumenq (LCE, AMU), impliqué dans le projet MARSECO, et les résultats sont en cours d'exploitation. Ils permettraient de réaliser une modélisation hydro-sédimentaire du devenir en mer de ces contaminants, qui pourrait également être confrontée à la contamination sédimentaire puisque les sédiments ont également été dosés pour ces contaminants. Ce travail de modélisation pourrait d'ailleurs être poursuivi en réalisant d'autres simulations avec des caractéristiques de pluie et de courantologie différentes (intensité, quantité d'eau, direction du vent, …), pour étudier la dispersion du panache particulaire sous des conditions contrastées. Concernant le compartiment sédimentaire, il a été démontré lors de cette étude que les sédiments au droit des rejets sont très organiques, contaminés par de nombreux polluants et probablement soumis à des phénomènes de remise en suspension par les courants marins du secteur. Par conséquent, l'étude de la dynamique des contaminants au sein des sédiments et à l'interface eau/sédiment soumise à un fort hydrodynamisme serait intéressante, pour avoir une idée des mécanismes de transfert et du comportement des contaminants dans ce type de sédiments situés dans une zone du nouveau Parc National des Calanques. Dans la perspective de futures études de remédiation écologique de ce site, l'étude du comportement sédimentaire des polluants pourrait s'avérer utile pour évaluer les solutions de remédiation proposées.

Finalement, dans le but d'avoir une idée plus globale de l'impact de l'urbanisation côtière à l'échelle de la Mer Méditerranée, il semble important de pouvoir poursuivre ce type d'études en prenant en compte des sites ayant des caractéristiques différentes. Par exemple, dans la partie sud de la méditerranée les principaux apports continentaux sont effectués par des oueds. Ces derniers ont des fonctionnements très différents du système marseillais car durant certaines périodes de l'année, ces oueds sont asséchés et lors de fortes pluies une importante quantité de MES est transportée jusqu'à la mer. De plus, dans la plupart des cas, les pays du sud de la méditerranée ne possèdent pas ou peu de STEP pour traiter leurs eaux usées, ces dernières se retrouvent donc

directement rejetées dans les oueds sans aucun traitement, ce qui peut engendrer une forte contamination de la phase dissoute en ETM, comme il l'a été observé lors de la campagne du 18/04/2012 à Cortiou. Un autre cas de figure pourrait concerner des rejets urbains se déversant dans un environnement côtier plus fermé qu'à Marseille, comme une lagune par exemple, conduisant très probablement à des temps de séjour des polluants nettement plus longs, que ce soit dans la colonne d'eau ou dans le compartiment sédimentaire, et ayant donc des effets sur les organismes biologiques probablement différents. L'étude de l'impact d'une zone côtière fortement industrialisée pourrait également compléter les scénarios possibles. Toutes ces études permettraient sans doute de mieux évaluer les effets réels liés à ce type très particulier d'apports en polluants à la zone côtière, afin de faire évoluer si nécessaire les réglementations régissant les rejets de polluants, dans le contexte de l'application des Directives Cadres sur l'Eau et la Stratégie pour le Milieu Marin (DCE, DCSMM) mises en place par les pays européens, mais qui auront vocation à être étendue à l'ensemble des pays côtiers de la Méditerranée pour être réellement efficaces.

BIBLIOGRAPHIE

Affholder, M.-C., 2013. Approche des mécanismes de tolérance du romarin aux ETMM: perspectives pour une phytostabilisation des sols méditerranéens pollués. Thèse de l'Université d'Aix-Marseille

Alliot, E., Younesa, W.A.N., Romano, J.C., Rebouillon, P., Massé, H., 2003. Biogeochemical impact of a dilution plume (Rhône River) on coastal sediments: comparison between a surface water survey (1996–2000) and sediment composition. Estuar. Coast. Shelf S. 57, 357-367.

Álvarez-Salgado, X.A., Miller, A.E.J., 1998. Dissolved Organic Carbon in a Large Macrotidal Estuary (the Humber, UK): Behaviour During Estuarine Mixing. Mar. Pollut. Bull. 37, 216-224.

Ammann, A.A., Rüttimann, T.B., Bürgi, F., 2000. Simultaneous determination of TOC and TNb in surface and wastewater by optimised high temperature catalytic combustion. Water Res. 34, 3573-3579.

Ardhuin, F., Rogers, E., Babanin, A., Filipot, JF., Magne, R., Rolant, A., van der Westhuysen, A., Queffelou, P., Lefevre, JM., Aouf, L. and Collard, F., 2010. Semi-empirical dissipation source functions for wind-wave models: part I, definition, calibration and validation. Journal of Physical Oceanography, 40 (9) 1917-1941.

Audry S, Blanc G, Schäfer J, Guérin F, Masson M, Robert S., 2007. Behavior and budget of Mn, Cd and Cu in a macrotidal estuary: The Gironde estuary (SW France). Mar Chem 107:433–48.

Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). Sci. Total Environ. 337, 223-239.

Bainbridge, Z.T., Wolanski, E., Álvarez-Romero, J.G., Lewis, S.E., Brodie, J.E., 2012. Fine sediment and nutrient dynamics related to particle size and floc formation in a Burdekin River flood plume, Australia. Mar. Pollut. Bull. 65, 236-248.

Balls, P.W., 1989. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies. Netherlands J. Sea Res 23, 7-14.

Bay, S.M., Zeng, E.Y., Lorenson, T.D., Tran, K., Alexander, C., 2003. Temporal and spatial distributions of contaminants in sediments of Santa Monica Bay, California. Mar. Environ. Res. 56, 255-276.

Berner R.A., 1980. Early diagenesis: a theoretical approach / Robert A. Berner. Princeton University Press, Princeton, N.J.

Bothner, M.H., Casso, M.A., Rendigs, R.R., Lamothe, P.J., 2002. The effect of the new Massachusetts Bay sewage outfall on the concentrations of metals and bacterial spores in nearby bottom and suspended sediments. Mar. Pollut. Bull. 44, 1063-1070.

Boutier, B., Chiffoleau, J.-F., Gonzalez, J.-L., Lazure, P., Auger, D., Truquet, I., 2000. Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). Oceanologica Acta 23, 745-757.

Brügmann, L., Danielsson, L.G., Magnusson, B., Westerlund, S., 1985. Lead in the North Sea and the north east Atlantic Ocean. Mar. Chem. 16, 47-60.

Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. Controls of trace metals in seawater. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on geochemistry, vol 6. Elsevier Pergamon, 23–47.

Buffle, J., 1988. Complexation reactions in aquatic systems. Anal. Chem., Ellis Horwood, Chichester, 692p

Busetti, F., Badoer, S., Cuomo, M., Rubino, B., Traverso, P., 2005. Occurrence and Removal of Potentially Toxic Metals and Heavy Metals in the Wastewater Treatment Plant of Fusina (Venice, Italy). Ind. Eng. Chem. Res. 44, 9264-9272.

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., dit Meriadec, C.M., Rousselot, O., Mouchel, J.-M., 2006. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. Chemosphere 65, 2419-2426.

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Keirsbulck, M., Mouchel, J.-M., 2011. Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River. Phys. Chem. Earth. Parts A/B/C 36, 500-505.

Cai, Y., Guo, L., Wang, X., Mojzis, A.K., Redalje, D.G., 2012. The source and distribution of dissolved and particulate organic matter in the Bay of St. Louis, northern Gulf of Mexico. Estuar. Coast. Shelf S. 96, 96-104.

Callahan, J., Dai, M., Chen, R.F., Li, X., Lu, Z., Huang, W., 2004. Distribution of dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, China. Mar. Chem. 89, 211-224.

Campbell P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier A, Turner DR, editors. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Chichester: John Wiley, 1995:45–102.

Cancès, B., Juillot, F., Morin, G., Laperche, V., Alvarez, L., Proux, O., Hazemann, J.L., Brown, G.E., Calas, G., 2005. XAS Evidence of As(V) Association with Iron Oxyhydroxides in a Contaminated Soil at a Former Arsenical Pesticide Processing Plant. Environ. Sci. Technol. 39, 9398-9405.

Cantwell, M.G., Burgess, R.M., King, J.W., 2008. Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions. Chemosphere 73, 1824-1831

Cassi, R., Tolosa, I., Mora S.D., 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. Mar. Pollut. Bull. 56: 1943 1948.

Cathalot, C., Rabouille, C., Tisnérat-Laborde, N., Toussaint, F., Kerhervé, P., Buscail, R., Loftis, K., Sun, M.Y., Tronczynski, J., Azoury, S., Lansard, B., Treignier, C., Pastor, L., Tesi, T., 2013. The fate of river organic carbon in coastal areas: A study in the Rhône River delta using multiple isotopic (δ13C, Δ14C) and organic tracers. Geochim. Cosmochim. Ac. 118, 33-55.

Cauwet, G., 1991. Carbon inputs and biogeochemical processes at the halocline in a stratified estuary: Krka River, Yugoslavia. Mar. Chem. 32, 269–283.

Cauwet, G., Miller, A., Brasse, S., Fengler, G., Mantoura, R.F.C., Spitzy, A., 1997. Dissolved and particulate organic carbon in the western Mediterranean Sea. Deep-Sea Res. Pt II 44, 769-779.

Chiffoleau, J.F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger, C., Petit, F., 2001. La contamination métallique. Programme Seine-Aval, fascicule n°8, 39 p. Editions IFREMER, Plouzané (France). ISBN 2-84433-065-7

Chronis, G., Lykousis, V., Georgopoulos, D., Zervakis, V., Stavrakakis, S., Poulos, S., 2000. Suspended particulate matter and nepheloid layers over the southern margin of the Cretan Sea (N.E. Mediterranean): seasonal distribution and dynamics. Prog. Oceanogr. 46, 163-185.

Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. Mar. Chem. 51, 325-346.

Cornelissen, G., Pettersen, A., Nesse, E., Eek, E., Helland, A., Breedveld, G.D., 2008. The contribution of urban runoff to organic contaminant levels in harbour sediments near two Norwegian cities. Mar. Pollut. Bull. 56, 565-573.

Cossa, D., Coquery, M., 2005. The Mediterranean mercury anomaly, ageochemical or a biological issue.Hdb. Env.Chem., vol. 5. Springer-Verlag, Heidelberg.

Cuculić, V., Cukrov, N., Željko, K., Mlakar, M., 2011. Distribution of trace metals in anchialine caves of Adriatic Sea, Croatia. Estuar. Coast. Shelf S. 95, 253-263.

Cugier, P., Le Hir, P., 2002. Development of a 3D Hydrodynamic Model for Coastal Ecosystem Modeling. Application to the Plume of the Seine River (France). Estuar. Coast. Shelf S. 55, 673-695.

Cukrov, N., Franciskovic-Bilinski, S., Hlaca, B., Barisic, D., 2011. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea. Croatia. Mar. Pollut. Bull. 62, 154–167.

Dai, M.-H., Martin, J.-M., 1995. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. Earth Planet. Sc. Lett. 131, 127-141.

Dai, M., Martin, J.-M., Cauwet, G., 1995. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). Mar. Chem. 51, 159-175.

Dange, C., 2002. Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien, Approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardennes. 644 p.

Danielsson, L.G., Magnusson,B., Westerlund, S., Zhang, K., 1983. Trace metals in the Göta river estuary. Estuar. Coast. Shelf S. 17, 73–85.

Dassenakis, M., Scoullos, M., Gaitis, A., 1997. Trace metals transport and behaviour in the Mediterranean estuary of Acheloos river. Mar. Pollut. Bull. 34, 103-111.

De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.-T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V.1, Halamic, J.1, Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V., 2006. Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/part2.php.

Di Leonardo, R., Vizzini, S., Bellanca, A., Mazzola, A., 2009. Sedimentary record of anthropogenic contaminants (trace metals and PAHs) and organic matter in a Mediterranean coastal area (Gulf of Palermo, Italy). J. Marine Syst. 78, 136-145.

Drewes, J.E., Jekel, M., 1998. Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge. Water Res. 32, 3125-3133.

Durrieu de Madron, X., Guieu, C., Sempéré, R., Conan, P., Cossa, D., D'Ortenzio, F., Estournel, C., Gazeau, F., Rabouille, C., Stemmann, L., Bonnet, S., Diaz, F., Koubbi, P., Radakovitch, O., Babin, M., Baklouti, M., Bancon-Montigny, C., Belviso, S., Bensoussan, N., Bonsang, B., Bouloubassi, I., Brunet, C., Cadiou, J.F., Carlotti, F., Chami, M., Charmasson, S., Charrière, B., Dachs, J., Doxaran, D., Dutay, J.C., Elbaz-Poulichet, F., Eléaume, M., Eyrolles, F., Fernandez, C., Fowler, S., Francour, P., Gaertner, J.C., Galzin, R., Gasparini, S., Ghiglione, J.F., Gonzalez, J.L., Goyet, C., Guidi, L., Guizien, K., Heimbürger, L.E., Jacquet, S.H.M., Jeffrey, W.H., Joux, F., Le Hir, P., Leblanc, K., Lefèvre, D., Lejeusne, C., Lemé, R., Loÿe-Pilot, M.D., Mallet, M., Méjanelle, L., Mélin, F., Mellon, C., Mérigot, B., Merle, P.L., Migon, C., Miller, W.L., Mortier, L., Mostajir, B., Mousseau, L., Moutin, T., Para, J., Pérez, T., Petrenko, A., Poggiale, J.C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Pulido, V.,

Raimbault, P., Rees, A.P., Ridame, C., Rontani, J.F., Ruiz Pino, D., Sicre, M.A., Taillandier, V., Tamburini, C., Tanaka, T., Taupier-Letage, I., Tedetti, M., Testor, P., Thébault, H., Thouvenin, B., Touratier, F., Tronczynski, J., Ulses, C., Van Wambeke, F., Vantrepotte, V., Vaz, S., Verney, R., 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. Prog. Oceanogr. 91, 97-166.

Dyer, K.R., Cornelisse, J., Dearnaley, M.P., Fennessy, M.J., Jones, S.E., Kappenberg, J., McCave, I.N., Pejrup, M., Puls, W., Van Leussen, W., Wolfstein, K., 1996. A comparison of in situ techniques for estuarine floc settling velocity measurements. J. Sea Res. 36, 15-29.

Ela, W.P., Leckie, J.O., 2000. Development of a simulation system for a continuous flow, quiescent, aqueous environment. Water Res. 34, 1734-1750.

Eisma, D., Bale, A.J., Dearnaley, M.P., Fennessy, M.J., van Leussen, W., Maldiney, M.A., Pfeiffer, A., Wells, J.T., 1996. Intercomparison of in situ suspended matter (floc) size measurements. J. Sea Res. 36, 3-14.

Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Huang, W.W., Martin, J.-M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. Nature 308, 409–414.

Elbaz-Poulichet, F., Martin, J.M., Huang, W.W., Zhu, J.X., 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected french and chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. Mar. Chem. 22, 125-136.

Elbaz-Poulichet, F., Guan, D.M., Martin, J.-M., 1991. Trace metal behaviour in a highly stratified Mediterranean estuary: the Krka (Yugoslavia). Mar. Chem. 32, 211-224.

Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J.-M., Guan, D.M., Martin, J.-M., Thomas, A.J., 1996. The Conservative Behaviour of Trace Metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the Surface Plume of Stratified Estuaries: Example of the Rhône River (France). Estuar. Coast. Shelf S. 42, 289-310.

Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Beckers, J.-M., Nomerange, P., 2001. Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). Mar. Chem. 73, 193-213.

Elbaz-Poulichet, F., 2005. River Inputs of Metals and Arsenic, in: Saliot, A. (Ed.), The Mediterranean Sea. Springer Berlin Heidelberg, pp. 211-235.

Feng, H., Kirk Cochran, J., Lwiza, H., Brownawell, B.J., Hirschberg, D.J., 1998. Distribution of heavy metal and PCB contaminants in the sediments of an urban estuary: The Hudson River. Mar. Environ. Res. 45, 69-88.

Flores-Rodriguez, J., 1992. Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain-Caractéristiques physico-chimiques. Thèse de doctorat de l'Université de Paris XII. 229 p.

Forstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979. Metal Pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, New York.

Forstner, U., Patchineelum, S.R., 1980. Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine River. In: M.C. Kavanaugh and J.O. Leckie (Eds), particulates in Water. American chemical Society Advances in Chemistry Series 189, 177-193.

Frias, M., Sanchez de Rojas, M.I., 2002. Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements. Cement Concrete Res. 32, 435-440.

Fugate, D., Chant, B., 2006. Aggregate settling velocity of combined sewage overflow. Mar. Pollut. Bull. 52, 427-432.

Fütterer, D., 2006. The Solid Phase of Marine Sediments, in: Schulz, H., Zabel, M. (Eds.), Marine Geochemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-25.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. 5.09 - Trace Elements in River Waters, in: Editors-in-Chief: Heinrich, D.H., Karl, K.T. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 225-272.

Garnier, C., 2004. Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles. Thèse de doctorat de l'Université de Toulon. 206 p.

Gobeil, C., Rondeau, B., Beaudin, L., 2005. Contribution of Municipal Effluents to Metal Fluxes in the St. Lawrence River. Environ. Sci. Technol. 39, 456-464.

Goñi, M.A., Teixeira, M.J., Perkey, D.W., 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). Estuar. Coast. Shelf S. 57, 1023-1048.

Gonzalez, J.L., Chiffoleau, J.F., Miramand, P., Thouvenin, B., Guyot, T., 1999. Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme Seine-Aval, fascicule n°10, 31 p. Editions IFREMER, Plouzané (France). ISBN 2-84433-027-4.

Gonzalez, H., Pomares, M., Ramirez, M., Torres, I., 1999. Heavy Metals in Organisms and Sediments from the Discharge Zone of the Submarine Sewage Outfall of Havana City, Cuba. Mar. Pollut. Bull. 38, 1048-1051.

Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M.-D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. Prog. Oceanogr. 44, 147-190.

Guieu, C., Martin, J.M., Tankéré, S.P.C., Mousty, F., Trincherini, P., Bazot, M., Dai, M.H., 1998. On Trace Metal Geochemistry in the Danube River and Western Black Sea. Estuar. Coast. Shelf S. 47, 471-485.

Guo, L., White, D.M., Xu, C., Santschi, P.H., 2009. Chemical and isotopic composition of high-molecular-weight dissolved organic matter from the Mississippi River plume. Mar. Chem. 114, 63-71.

Gupta, A., Rai, D., Pandey, R., Sharma, B., 2009. Analysis of some heavy metals in the riverine water, sediments and fish from river Ganges at Allahabad. Environ Monit Assess 157, 449-458.

Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. Environ. Int. 29, 619-629.

Heimbürger, L.-E., Cossa, D., Thibodeau, B., Khripounoff, A., Mas, V., Chiffoleau, J.-F., Schmidt, S., Migon, C., 2012. Natural and anthropogenic trace metals in sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). Chem. Geol. 291, 141-151.

Hilton, J., Davison, W., Ochsenbein, U., 1985. A mathematical model for analysis of sediment core data: Implications for enrichment factor calculations and trace-metal transport mechanisms. Chemical Geology 48: 281-291.

Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters-a review. River Research and Applications 23, 631-649.

Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T., Tran, T.V., 2012. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. Sci. Total Environ. 435–436, 487-498.

Jany, C., Cossa, D., Djelalli, Z., Garnier, C., Mounier, S., Pairaud, I., Sauzade, D., Thouvenin, B., Zebracki, M., 2012a. METROC : Evaluation des apports de contaminants

chimiques de la métropole marseillaise au milieu marin, Rapport IFREMER RST.ODE/LER/PAC/12-02 – Agence de l'eau AERM&C, 140 p.

Jany, C., Thouvenin, B., 2012b. Récapitulatif des hypothèses utilisées pour les rejets de MES dans les simulations pour METROC. Internal Report, IFREMER RST.ODE/LER/PAC/12-19, 33 p.

Jean, N., Dumont, E., Durrieu, G., Balliau, T., Jamet, J.-L., Personnic, S., Garnier, C., 2012. Protein expression from zooplankton communities in a metal contaminated NW mediterranean coastal ecosystem. Mar. Environ. Res. 80, 12-26.

Johnson, C.P., Li, X., Logan, B.E., 1996. Settling Velocities of Fractal Aggregates. Environ. Sci. Technol. 30, 1911-1918.

Jones, S.E., Jago, C.F., 1996. Determination of settling velocity in the Elbe estuary using quisset tubes. J. Sea Res. 36, 63-67.

JORF (Journal Officiel République Française), n°184, 10-08-2000, ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement.

Kaiser, K., Benner, R., 2009. Biochemical composition and size distribution of organic matter at the Pacific and Atlantic time-series stations. Mar. Chem. 113, 63-77.

Karbassi, A.R., Nadjafpour, S., 1996. Flocculation of dissolved Pb, Cu, Zn and Mn during estuarine mixing of river water with the Caspian Sea. Environ. Pollut. 93, 257-260.

Karbassi, A.R., Nouri, J., Nabi Bidhendi, G.R., Ayaz, G.O., 2008. Behavior of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of freshwater with the Caspian Sea water. Desalination 229, 118-124.

Kraepiel, A.M.L., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.-M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. Geochim. Cosmochim. Ac. 61, 1421-1436.

Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges. 209 p.

Lachambre, M., Fisson, C., 2007. La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine ? Fiche substance : Cuivre. GIP Seine-Aval, 10p.

Lanceleur, L., 2011. L'argent : sources, transfert et bioaccumulation. Cas du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1. 291p.

Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. Appl. Geochem. 25, 1912-1923.

Lazure, P., Dumas, F., 2008. An external–internal mode coupling for a 3D hydrodynamical model for applications at regional scale (MARS). Adv. Water Resour. 31, 233–250.

Le Hir, P., Cayocca, F., Waeles, B., 2011. Dynamics of sand and mud mixtures : a multiprocess-based modeling strategy. Cont. ShelfRes., 31, 135-149.

Le Masson, J., 1997. Mesures de pollution par temps de pluie à Marseille. Rapport SERAM.

Leeder, M.R., 1982. Sedimentology; process and product. Chapman and Hall, London.

Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., Đonlagić, N., Le Poupon, C., Pižeta, I., 2013. Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). Sci. Total Environ. 443, 420-428.

L'her Roux, L., Le Roux, S., Appriou, P., 1998. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. Mar. Pollut. Bull. 36, 56-64.

Long, D.T., Angino, E. E., 1977. Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions. Geochim. Cosmochim. Ac., 41, 1183- 1191.

López-Flores, R.O., Quintana, X.D., Salvadó, V., Hidalgo, M., Sala, L., Moreno-Amich, R., 2003. Comparison of nutrient and contaminant fluxes in two areas with different hydrological regimes (Empordà Wetlands, NE Spain). Water Res. 37, 3034-3046.

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. Anal. Chim. Acta 491, 125-133.

Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., Cukrov, N., Omanovic, D., Pizeta, I., 2009a. Kinetic and equilibrium studies of copper-dissolved organic matter complexation in water column of the stratified Krka River estuary (Croatia). Mar. Chem. 114, 110-119.

Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Omanović, D., Mounier, S., Pižeta, I., 2009b. Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations. Mar. Environ. Res. 67, 100-107.

Lu, Y., Allen, H.E., 2002. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM) link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. Water Res. 36, 5083-5101.

Luciani, X., 2007. Analyse numérique des spectres de fluorescence 3D issus de mélange non linéaire. Thèse de doctorat de l'Université de Toulon.174 p.

Luciani, X., Mounier, S., Paraquetti, H.H.M., Redon, R., Lucas, Y., Bois, A., Lacerda, L.D., Raynaud, M., Ripert, M., 2008. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. Mar. Environ. Res. 65, 148-157.

Luck, J.-M., Ben Othman, D., 1998. Geochemistry and water dynamics: II. Trace metals and Pb–Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. Chem. Geol. 150, 263-282.

Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? Prog. Oceanogr. 80, 199-217.

Luoma, S.N., Rainbow, P.S., 2008. Metal contamination in aquatic environment. Science and lateral management, Cambridge, 573p.

Manning, A.J., Langston, W.J., Jonas, P.J.C., 2010. A review of sediment dynamics in the Severn Estuary: Influence of flocculation. Mar. Pollut. Bull. 61, 37-51.

Mantovanelli, A., Ridd, P.V., 2006. Devices to measure settling velocities of cohesive sediment aggregates: A review of the in situ technology. J. Sea Res. 56, 199-226.

Martínez-Casasnovas, J.A., Ramos, M.C., Ribes-Dasi, M., 2002. Soil erosion caused by extreme rainfall events: mapping and quantification in agricultural plots from very detailed digital elevation models. Geoderma 105, 125-140.

Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G.E., 2002. Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. Mar. Chem. 77, 171-186.

Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. Sci. Total Environ. 409, 1539-1549.

Matthai, C., Birch, G.F., Bickford, G.P., 2002. Anthropogenic trace metals in sediment and settling particulate matter on a high-energy continental shelf (Sydney, Australia). Mar. Environ. Res. 54, 99-127.

McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K., 2004. Anal. Chem.. of freshwater humic substances. Anal. Chim. Acta 527, 105-124.

McKnight, D.M., Feder, G.L., Thurman, E.M., Wershaw, R.L., Westall, J.C., 1983. Complexation of copper by aquatic humic substances from different environments. Sci. Total Environ. 28, 65-76.

Michel, P., Boutier, B., Chiffoleau, J.F., 2000. Net Fluxes of Dissolved Arsenic, Cadmium, Copper, Zinc, Nitrogen and Phosphorus from the Gironde Estuary (France): Seasonal Variations and Trends. Estuar. Coast. Shelf S. 51, 451-462.

Michel, P., Averty, B., Andral, B., Chiffoleau, J.-F., Galgani, F., 2001. Tributyltin along the Coasts of Corsica (Western Mediterranean): A Persistent Problem. Mar. Pollut. Bull. 42, 1128-1132.

Migon, C., Journel, B., Nicolas, E., 1997. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. Atmospheric Environment 31, 889-896.

Migon, C., Sandroni, V., Marty, J.-C., Gasser, B., Miquel, J.-C., 2002. Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the northwestern Mediterranean: seasonal pattern and driving forces. Deep-Sea Res. Pt II 49, 2125-2141.

Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J., 2010. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. Geochimica and Cosmochimica Acta 74, 3897-3912.

Millward, G.E., Sands, T.K., Jago, C.F., 1999. Particulate metals and their settling velocities in the Humber Estuary, UK. Mar. Chem. 68, 145-168.

Millward, G.E., Liu, Y.P., 2003. Modeling metal desorption kinetics in estuaries. The Science of The Total Environment 314-316, 613-623.

Morley, N.H., Burton, J.D., Tankere, S.P.C., Martin, J.M., 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. Deep-Sea Res. Pt II 44, 675-691.

Morris, A.W., Mantoura, R.F.C., Bale, A.J., Howland, R.J.M., 1978. Very low salinity regions of estuaries: important sites for chemical and biological reactions. Nature 274, 678-680.

Morse, J.W., Luther III, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochim. Cosmochim. Ac. 63, 3373-3378.

Mounier, S., 1997. Etude de la matière organique transportée par les fleuves du bassin amazonien. Thèse de l'Université de Paris VI.

Naudin, J.J., Cauwet, G., Chrétiennot-Dinet, M.J., Deniaux, B., Devenon, J.L., Pauc, H., 1997. River Discharge and Wind Influence Upon Particulate Transfer at the Land–Ocean Interaction: Case Study of the Rhône River Plume. Estuar. Coast. Shelf S. 45, 303-316.

Ni, H.-G., Lu, F.-H., Luo, X.-L., Tian, H.-Y., Zeng, E.Y., 2008. Riverine inputs of total organic carbon and suspended particulate matter from the Pearl River Delta to the coastal ocean off South China. Mar. Pollut. Bull. 56, 1150-1157.

Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012. Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. Water Res.

Nicolle, A., Garreau, P., Liorzou, B., 2009. Modelling for anchovy recruitment studies in the Gulf of Lions (western Mediterranean Sea). Ocean Dyn. 59 (6), 953–968.

Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. Chem. Geol. 285, 15-31.

Omanović, D., Kwokal, Z., Goodwin, A., Lawrence, A., Banks, C.E., Compton, R.G., Komorsky-Lovric´, Š., 2006. Trace Metal Detection in Šibenik Bay, Croatia: Cadmium, Lead and Copper with Anodic Stripping Voltammetry and Manganese via Sonoelectrochemistry. A Case Study. Journal of the Iranian Chemical Society 3, 128-139.

Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y., 2013. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. Mar. Pollut. Bull. 69, 137-149.

Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanović, D., Durrieu, G., Syakti., A.D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y., 2014. Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: settling rate, size distribution and metals contamination characterization. Estuar. Coast. Shelf S., Vol. 138, pp.14-26.

Pairaud, I.L., Gatti, J., Bensoussan, N., Verney, R., Garreau, P., 2011. Hydrology and circulation in a coastal area off Marseille: Validation of a nested 3D model with observations. J. Marine Syst. 88, 20-33

Pernet-coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-vuillemin, M.-H., Verger, A., Mouchel, J.-M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. Chemosphere 73, 593-599.

Pettine, M., Mastroianni, D., Camusso, M., Guzzi, L., Martinotti, W., 1997. Distribution of As, Cr and V species in the Po-Adriatic mixing area, (Italy). Mar. Chem. 58, 335-349.

Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. Hydrol. Process. 14, 2589-2602.

Phinney, J., Bruland, K., 1997. Trace metal exchange in solution by the fungicides ziram and maneb (dithiocarbamates) and subsequent uptake of lipophilic organic zinc, copper and lead complexes into phytoplankton cells. Environ. Toxicol. Chem. 16:2046-2053.

Poon, C.S., Chu, C.W., 1999. The use of ferric chloride and anionic polymer in the chemically assisted primary sedimentation process. Chemosphere 39, 1573-1582.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Joux, F., Oriol, L., Naudin, J-J., Cauwet, G., 2006. Impact of phytoplankton and bacterial production on nutrient and DOM uptake in the Rhône River plume (NW Mediterranean). Mar. Ecol-Prog. Ser. 315, 43-54.

Purcell, T. W., Peters, J. J., 1998. Sources of silver in the environment. Environ. Toxicol. Chem. 17, 539-546.

Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.-L., 2008. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. Estuar. Coast. Shelf S. 77, 285-295.

Raimbault, P., Durrieu de Madron, X., 2003. Research activities in the Gulf of Lion (NW Mediterranean) within the 1997–2001 PNEC project. Oceanologica Acta 26, 291-298.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. Sci. Total Environ. 337, 91-107.

Rigaud S., 2011. Dynamique et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sédiments de l'étang de Berre. Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille.

Riso, R.D., Le Corre, P., L'Helguen, S., Morin, P., 2004. On the presence of a cadmium-rich subsurface water mass in the western Mediterranean and its influence on the distribution of cadmium in the surface waters. Mar. Chem. 87, 15-22.

Rocha, L., Rodrigues, S.M., Lopes, I., Soares, A.M.V.M., Duarte, A.C., Pereira, E., 2011. The water-soluble fraction of potentially toxic elements in contaminated soils: Relationships between ecotoxicity, solubility and geochemical reactivity. Chemosphere 84, 1495-1505.

Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.-L., Monaco, A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on 133Cs normalization and lead isotope measurements. Environ. Pollut. 138, 167-177.

Roussiez, V., Ludwig, W., Radakovitch, O., Probst, J.-L., Monaco, A., Charrière, B., Buscail, R., 2011. Fate of metals in coastal sediments of a Mediterranean flood-dominated system: An approach based on total and labile fractions. Estuar. Coast. Shelf S. 92, 486-495.

Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.-L., 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. Journal of Hydrology 499, 71-81**.**

Saliot, A., Parrish, C.C., Sadouni, N.m., Bouloubassi, I., Fillaux, J., Cauwet, G., 2002. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. Mar. Chem. 79, 243-259

Sañudo-Wilhelmy, S.A., Rivera-Duarte, I., Russell Flegal, A., 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. Geochim. Cosmochim. Ac. 60, 4933-4944.

Sauzade, D., Andral, B., Gonzalez, J.L., Galgani, F., Grenz, C., Budzinski, H., Togola, A., Lardy, S., 2007. Synthèse de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille. *Rapport IFREMER DOP/LER-PAC/07-05* – Agence de l'eau RM&C- Vol 1 : 118p. Vol 2, 86p.

Savoye, N., David, V., Morisseau, F., Etcheber, H., Abril, G., Billy, I., Charlier, K., Oggian, G., Derriennic, H., Sautour, B., 2012. Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France. Estuar. Coast. Shelf S. 108, 16-28.

Sempere, R., Cauwet, G., 1995. Occurrence of organic colloids in the stratified estuary of the Krka River (Croatia). Estuar. Coast. Shelf S. 40, 105-114.

Sempéré, R., Charrière, B., Van Wambeke, F., Cauwet, G., 2000. Carbon inputs of the Rhône River to the Mediterranean Sea: Biogeochemical implications. Global Biogeochemical Cycles 14, 669-681.

Seyler, P., Martin, J.M., 1991. Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia). Mar. Chem. 34, 137-151.

Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). Chem. Geol. 136, 71-97.

Shiller, A.M., 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability. Geochim. Cosmochim. Ac. 61, 4321-4330.

Shiller, A.M., Mao, L., 2000. Dissolved vanadium in rivers: effects of silicate weathering. Chem. Geol. 165, 13-22

Shim, M.-J., Swarzenski, P.W., Shiller, A.M., 2012. Dissolved and colloidal trace elements in the Mississippi River delta outflow after Hurricanes Katrina and Rita. Cont. Shelf. Res. 42, 1-9.

Shulkin, V.M., Bogdanova, N.N., 2003. Mobilization of metals from riverine suspended matter in seawater. Mar. Chem. 83, 157-167.

Sörme, L., Lagerkvist, R., 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. Sci. Total Environ. 298, 131-145.

Sprovieri, M., Feo, M.L., Prevedello, L., Manta, D.S., Sammartino, S., Tamburrino, S., Marsella, E., 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbor (southern Italy). Chemosphere 67, 998–1009.

Statham, P.J., Leclercq, S., Hart, V., Batté, M., Auger, Y., Wartel, M., Cheftel, J., 1999. Dissolved and particulate trace metal fluxes through the central English Channel, and the influence of coastal gyres. Cont. Shelf. Res. 19, 2019-2040.

Takata, H., Aono, T., Tagami, K., Uchida, S., 2012. Influence of dissolved organic matter on particle-water interactions of Co, Cu and Cd under estuarine conditions. Estuar. Coast. Shelf S. 111, 75-83.

Tankere, S.P.C., Statham, P.J., 1996. Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn in the Adriatic Sea. Mar. Pollut. Bull. 32, 623-630.

Tao, S., 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. Water Res. 32, 2205-2210.

Tessier, A., Turner, D.R. (Eds.), 1995. Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. New York : John Wiley and Sons. 679 pp.

Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). Mar. Pollut. Bull. 62, 2075-2086.

Tessier, E., 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes controlant leur mobilité. Thèse de doctorat de l'Université de Toulon. 291 p.

Testiati E., 2012. Contamination de sols par des éléments traces métalliques en zone méditerranéenne côtière : études de leur mobilité et du transfert à la phytocénose. Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille.

Thill, A., Moustier, S., Garnier, J.-M., Estournel, C., Naudin, J.-J., Bottero, J.-Y., 2001. Evolution of particle size and concentration in the Rhône river mixing zone:: influence of salt flocculation. Cont. Shelf. Res. 21, 2127-2140.

Tolman, H. L., 2008. A mosaic approach to wind wave modeling. Ocean Modelling, 25, 35-47.

Tornero, V. et Ribera d'Alcalà, M.,. 2014. Contamination by hazardous substances in the Gulf of Naples and nearby coastal areas: A review of sources, environmental levels and potential impacts in the MSFD perspective. Sci. Total Environ., Volumes 466–467, 820–840.

Tovar-Sánchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, A.R., 2004. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. Estuar. Coast. Shelf S. 60, 717-728.

Ujević, I., Odžak, N., Barić, A., 2000. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. Water Res. 34, 3055-3061.

Vandenhecke, J., Waeles, M., Cabon, J.-Y., Garnier, C., Riso, R.D., 2010. Inorganic arsenic speciation in the waters of the Penzé estuary (NW France): Seasonal variations and fluxes to the coastal area. Estuar. Coast. Shelf S. 90, 221-230.

Vasconcelos M.T.S.D., Leal M.F.C., 2001. Seasonal variability in the kinetics of Cu, Pb, Cd and Hg accumulation by macroalgae, Mar. Chem., 74, 65-85.

Vega, M., Van Den Berg, C.M.G., 1997. Determination of Cobalt in Seawater by Catalytic Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. Anal. Chem. 69, 874-881.

Verney, R., Jany, C., Thouvenin, B., Pairaud, I., Vousdoukas, M., Pinazo, C., Ardhuin, F., Cann, P., 2013. Sediment transport in the bay of Marseille : role of extreme events. Proceedings of Coastal Dynamics'13, Arcachon, France, 1811-1822.

Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., 2000. Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). Environ. Pollut. 108, 453-462.

Vystavna, Y., Huneau, F., Schäfer, J., Motelica-Heino, M., Blanc, G., Larrose, A., Vergeles, Y., Dyadin, D., Le Coustumer, P., 2012. Distribution of trace elements in waters and

sediments of the Seversky Donets transboundary watershed (Kharkiv region, Eastern Ukraine). Appl. Geochem. 27, 2077-2087.

Waeles, M., Riso, R.D., Maguer, J.-F., Le Corre, P., 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France. Estuar. Coast. Shelf S. 59, 49-57.

Waeles, M., Riso, R.D., Le Corre, P., 2005. Seasonal variations of cadmium speciation in the Penzé estuary, NW France. Estuar. Coast. Shelf S. 65, 143-152.

Waeles, M., Riso, R.D., Le Corre, P., 2007. Distribution and seasonal changes of lead in an estuarine system affected by agricultural practices: The Penzé estuary, NW France. Estuar. Coast. Shelf S. 74, 570-578.

Waeles, M., Tanguy, V., Lespes, G., Riso, R.D., 2008a. Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb and Cd) in estuarine waters: An approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). Estuar. Coast. Shelf S. 80, 538-544.

Waeles, M., Riso, R.D., Maguer, J.-F., Guillaud, J.-F., Le Corre, P., 2008b. On the distribution of dissolved lead in the Loire estuary and the North Biscay continental shelf, France. J. Marine Syst. 72, 358-365.

Waeles, M., Riso, R.D., Cabon, J.-Y., Maguer, J.-F., L'Helguen, S., 2009. Speciation of dissolved copper and cadmium in the Loire estuary and over the North Biscay continental shelf in spring. Estuar. Coast. Shelf S. 84, 139-146.

Wang, Z.-L., Liu, C.-Q., 2003. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China. Chem. Geol. 202, 383-396.

Weber, F.-A., Voegelin, A., Kretzschmar, R., 2009. Multi-metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation. Geochim. Cosmochim. Ac. 73, 5513-5527.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Ac. 59, 1217-1232.

Wei, Q., Zhu, G., Wu, P., Cui, L., Zhang, K., Zhou, J., Zhang, W., 2010. Distributions of typical contaminant species in urban short-term storm runoff and their fates during rain events: A case of Xiamen City. Journal of Environmental Sciences 22, 533-539.

Windom, H., Wallace, G., Smith, R., Dudek, N., Meada, M., Dulmage, R., Storti, F., 1983. Behaviour of copper in southeastern United States estuaries. Mar. Chem. 12, 183-193.

Windom, H.L., Smith, R.G., Maeda, M., 1985. The geochemistry of lead in rivers, estuaries and the continental shelf of the southeastern United States. Mar. Chem. 17, 43–56.

Wu, Y., Bao, H.-Y., Unger, D., Herbeck, L.S., Zhu, Z.-Y., Zhang, J., Jennerjahn, T.C., 2013. Biogeochemical behavior of organic carbon in a small tropical river and estuary, Hainan, China. Cont. Shelf. Res. 57, 32-43.

Yang, M., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 1998. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. Earth Planet. Sc. Lett. 160, 403-418.

Zeri, C., Voutsinou-Taliadouri, F., 2003. Processes affecting the distribution of dissolved trace metals in the North Aegean Sea (Eastern Mediterranean). Cont. Shelf. Res. 23, 919-934.

Zhao, H., 2011. Caractérisation de la matière organique naturelle fluorescente par traitement PARAFAC de la fluorescence 3D. Thèse de doctorat de l'Université de Toulon. 185 p.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, B.T.M., Van Der Weijden, C.H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. Geochim. Cosmochim. Ac. 61, 1635-1652.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Liste des figures

Figure I.1: Schéma synthétisant les sources d'ETM dans le compartiment aquatique (adapté de *Gaillardet et al., 2003*).

Figure II.1: Carte du réseau d'assainissement Marseillais *(source SERAM).*

Figure II.2: Schéma d'un réseau unitaire (a) et d'un réseau séparatif (b) *(Sauzade et al.,2007).*

Figure II.3: Carte du réseau hydrographique Marseillais.

Figure II.4: Photographie de l'ancien site industriel de l'Escalette et de l'entrée du port.

Figure II.5: Photographies de l'accès du Jarret (gauche) et de l'Huveaune (droite) au niveau de leur confluence.

Figure II.6: Photographies des émissaires de Marseille et du préleveur automatique installé.

Figure II.7: Carte regroupant l'ensemble des prélèvements d'eau (◆) et de sédiments (+).

Figure II.8: Photographie de l'exutoire des émissaires en mer et dispersion du panache par temps sec.

Figure II.9: Photographie de la dispersion du panache à la Calanque de Cortiou (gauche) et au Prado (droite) lors d'une crue.

Figure II.10: Schéma de l'ogive (gauche, *Phillips et al., 2000*) et de son installation dans l'Huveaune (droite).

Figure II.11: Schéma bilan regroupant les étapes de préparation des échantillons aqueux.

Figure II.12: Schéma d'une cellule pour l'analyse des métaux dissous en voltamétrie *(Garnier, 2004).*

Figure II.13: Photographie du système employé dans l'étude de vitesse de chute des particules.

Figure II.14: Schéma du principe de l'expérience de remobilisation par temps sec.

Figure III.1: Map of the studied site: the dotted area represents the urbanized zone of Marseille, (inset) position of the sampling sites, in the vicinity of the effluent outlets. Sampling points: O: outlet; Jar: Jarret River; Huv: Huveaune River; 1 to 8: surface sampling points at sea.

Figure III.2: Variation of the salinity along the plume recorded the 28th June 2010**.**

Figure III.3: Variation of DOC (A) and POC (B) in Huveaune (∗) and in Jarret (×) rivers, as a function of the distance until outlet, and from outlet to seawater, as a function of the salinity gradient, for each sampling campaign. Vertical lines at river points join maximum and minimum values. Mixing lines are given for the 18/03/2010 (dotted-dashed line), 26/04/2010 (solid line), 28/06/2010 (dotted line) and 22/03/2011 (dashed line) campaigns.

Figure III.4: DOC as a function of POC expressed in mgC L^{-1}. The dotted line (eq:eq) represents the same carbon concentration in the dissolved and particulate phases.

Figure III.5: Variation of dissolved metal in Huveaune (∗) and in Jarret (×) rivers, as a function of the distance until outlet, and from outlet to seawater, as a function of the salinity gradient for each sampling campaign for Cu (A), Pb (C), Cd (E), Zn (G), Co (I) and Ni (K); vertical lines at river points join maximum and minimum values. Variation of dissolved metal as a function of particulate metal for Cu (B), Pb (D), Cd (F), Zn (H), Co (J) and Ni (L); the dotted line (eq:eq) represents the same metal concentration in the dissolved and particulate phases.

Figure III.6: Dissolved Cu (A), Ni (B) and Cd (C) as a function of salinity after different mixing time during the remobilization experiment and comparison with field level.

Figure III.7: Comparison between on board (open circles) and laboratory (full circles) filtrations for dissolved Cu (A) and Ni (B) as a function of salinity for the 22/03/2011 sampling.

Figure III.8: Comparison between on board (open square) and laboratory (full square) filtrations for DOC as a function of salinity for the 18/04/2012 sampling.

Figure III.9: Variations of dissolved Pb and DOC concentrations and flow as a function of time.

Figure III.10: Contribution of river vs. WWTP at the outlet. The dotted line represents equal contribution of rivers and WWTP; the letter in brackets indicates particulate (P) or dissolved (D) fraction.

Figure III.11: Contribution aux apports côtiers (%) des rivières et de la STEP pour les concentrations totales pour les ETM et dissoutes pour les majeurs.

Figure III.12 Photographie des filtres après filtration des échantillons de la campagne du 18/04/2012.

Figure III.13: Représentation graphique des concentrations dissoutes de Cd (A), Cu (B), Pb (C), Zn (D), Ni (E) et Co (F) pour les 2 types de filtration lors de la campagne du 18/04/2012, en fonction de la distance par rapport à la sortie des émissaires pour les rivières et en fonction de la salinité pour les points en mer.

Figure III.14: Représentation graphique des concentrations dissoutes de Cd (A), Cu (B), Pb (C), Zn (D), Ni (E) et Co (F) en fonction de la distance par rapport au port de l'Escalette pour chaque campagne de prélèvements.

Figure IV.1: Map of the studied site: the dotted area represents the urbanized zone of Marseille, (inset) position of the sediment sampling sites. Sampling points: O: outlet; Jar: Jarret River; Huv: Huveaune River; S1 to S12: surface sediment sampling points.

Figure IV.2: Variation of Rb (A), Fe (B) and Ca (C) contents as a function of Al content for dry period samples (open symbols), wet period samples (full symbols) and sediments (+).

Figure IV.3: Variation of the percentage of particles for each class as a function of their settling rate and calculated diameter.

Figure IV.4: Distribution of Al (A), Cu (B) and Sb (C) contents for each class as a function of their settling rate.

Figure IV.5: Distribution of the percentage of element contents in each fraction for FDOut2 (A), and FDOut1 (B) samples.

Figure IV.6: Distribution of Pb, Ca and Mg contents in surface marine sediments as a function of the distance from the Cortiou outlets. The dotted lines represent the mean values of Pb contents in the 4 particles fractions from 3D hydrodynamic and sediment transport modeling (Table IV.3).

Figure IV.7: Maps of particulate Pb deposition on seabed sediment for (A) coarse silt, (B) fine silt and (C) fine fraction (as percentage of the total particulate Pb discharged to the coastal zone for each fraction, expressed in $\log_{10}$) 4 days after the rain event of the 8th of October 2008.

Figure IV.8: Bathymetry of the MARS3D RHOMA model, showing the location of the Rhône River mouth and Cortiou outflow. Locations of other tributaries for contaminant release (urban rivers, stormwater overflow) are shown using symbol "x". The Cortiou box used for the computation of budget or balance sheet is also shown.

Figure IV.9: Outflows of Cortiou tributaries during the flood event of 8 October 2008.

Figure IV.10: Scheme of the study site hydrodynamic functioning as a function of weather conditions (dry on the left and flood on the right).

Figure IV.11: Principal component analysis representation for Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, POC, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn contents for all studied samples.

Figure IV.12: Variation of the percentage of Cu content for each class as a function of their settling rate.

Figure IV.13: Distribution of the percentage of element contents in each fraction for FDJar (A), FDHuv (B) and SPOut2 (C) samples.

Figure IV.14: Maps of particulate Pb deposition on seabed sediment for (A) coarse silt, (B) fine silt and (C) fine fraction (as percentage of the total particulate Pb discharged to the coastal zone for each fraction, expressed in log10) 1 day after the rain event of the 8th of October 2008.

Figure IV.15: Distribution of the percentages of dissolved Cu released from particles in seawater as a function of the mixing time during batch experiments.

Figure V.1: Map of the studied site: the dotted area represents the urbanized zone of Marseille, (inset) position of the sampling sites. Sampling points: O: outlet; Jar: Jarret River; Huv: Huveaune River.

Figure V.2: Time variations of (A) the flow and the rainfall in Marseille, (B) the SPM and flow, (C) the DOC, POC and flow and (D) dissolved and particulate Cu and flow during the 18/09/2009 day (Huv: Huveaune; Jar: Jarret). In each graph, point values are represented as histograms as they corresponded to integrative value during one or two hours (see text for more explanation).

Figure V.3: Variation of dissolved element concentrations as a function of particulate element concentrations for organic carbon (A), Cu (B), Pb (C), Cd (D), Zn (E), Co (F) and Ni (G) for all flood samples in comparison to baseflow ones *(Oursel et al., 2013)* (Huv: Huveaune; Jar: Jarret; Out: Outlet); the dotted line (eq:eq) represents the same metal concentration in the dissolved and particulate phases.

Figure V.4: Variations of (A) particulate Li content as a function of Al content and (B) Zn content as a function of Cu content.

Figure V.5: Variation of DOC and dissolved metal in Huveaune (∗) and in Jarret (×) rivers, as a function of the distance until outlet, and from outlet to seawater, as a function of the salinity gradient for rain, baseflow and by passed sampling campaigns for DOC (A), Cu (B), Pb (C), Cd (D), Zn (E), Co (F), Ni (G) and As (H); vertical lines at river points join maximum and minimum values.

Figure V.6: Dissolved Cu (A), Cd (B) and Pb (C) as a function of salinity after different mixing time during the remobilization experiment of the artificial flood outlet sample with marine end-member (see text for more explanation).

Figure VI.1: Schéma bilan résumant les différents comportements observés dans le gradient de salinité à la calanque de Cortiou.

Liste des tableaux

Tableau I.2: Concentrations moyennes en ETM (dissous et particulaires) dans le Rhône *(Ollivier et al., 2011)*, l'Eygoutier *(Nicolau et al., 2012)* et la moyenne observée dans les rivières mondiales *(Gaillardet et al., 2003)* par temps sec *vs.* temps de pluie.

Tableau I.2: Variations des concentrations moyennes en métaux dissous (nM) observées en mer méditerranée (1: *Morley et al., 1997 ; Riso et al., 2004* ; 2: *Zei and Voutsinou-Taliadouri*, 2003 ; 3: *Jean et al., 2012* et 4: *Cuculić et al., 2011 ; Tankere et Statham, 1996*).

Tableau II.1: Paramètres de mesure des métaux dissous par voltamétrie.

Tableau III.1: Variations of dissolved (D) and particulate (P) elements concentrations in the rivers, at the outlet and in the seawater end-member compared to the world rivers average *(Gaillardet et al., 2003)* and to the Eygoutier River *(Nicolau et al., 2012)*.

Tableau III.2: Daily dissolved (D), particulate (P) and total element fluxes (in kg d^{-1} and g d^{-1} for SPM/OC and metals respectively) and specific fluxes (in kg d^{-1} km^{-2} and g d^{-1} km^{-2} for SPM/OC and metals respectively) for rivers, outlet, Eygoutier river *(Nicolau et al., 2012)* and Rhône river *(Ollivier et al., 2011)* and fluxes ratio (F) (see text for more details).

Tableau IV.1: Elemental composition of the samples used for the settling rate experiment compared to the Rhône River (flow>1500 m^3 s^{-1}, *Cossa and Coquery, 2005;Ollivier et al., 2011; Cathalot et al., 2013*), to the Montreal effluents *(Gobeil et al., 2003)*, to the Marseille outlet under dry conditions *(Oursel et al., 2013)* and to the Upper Crust Continent (*Wedepohl K.H., 1995).*

Tableau IV.2: Calculated Pb fate in the coastal zone for the 4 particle fractions from 3D hydrodynamic and sediment transport modeling after a flood event (8th of October 2008 5:00 AM to the 11th of October 2008 5:00 PM).

Tableau IV.3: Characteristics of particles input and associated Pb content released at Cortiou.

Tableau IV.4: Characteristics of the 4 fractions for each of e 5 samples studied.

Tableau V.1: Variations of dissolved (D) and particulate (P) elements concentrations in the rivers, at the outlet and in the seawater end-member compared to the Eygoutier River *(Nicolau et al., 2012)* and to the Rhône River *(Ollivier et al., 2011).*

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications parues

P3: **Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanović, O., Durrieu, G., Syakti, A.D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y.,** 2014. Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: settling rate, size distribution and metals contamination characterization. Estuarine Coastal and Shelf Science. Vol. 138, pp. 14-26.

P2: **Syakti, A.D., Asia, L., Kanzari, F., Umasangadji, H., Lebarillier, S., Oursel, B., Garnier, C., Malleret, L., Ternois, Y., Mille, G., Doumenq, P.,** 2013. Indicators of terrestrial biogenic hydrocarbon contamination and linear alkyl benzenes as land-base pollution tracers in marine sediments. International Journal of Environmental Science and Technology (DOI: 10.1007/s13762-013-0430-x).

P1: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y.,** 2013. Dynamic and fate of trace metals chronic input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. Marine Pollution Bulletin. Vol. 69 (1-2), pp. 137-149.

Publication soumise

P4: **Oursel, B., Garnier, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Pairaud, I., Mounier, S., Cossa, D., Lucas, Y.** Flood input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area: dynamic and fate of trace metals. Soumise à Marine Chemistry.

Congrès nationaux et internationaux avec actes de colloque

Oraux:

C13: **Garnier, C., Oursel, B., Syakti, A.D., Durrieu, G., Mounier, S., Doumenq, P., Lucas, Y.** Evaluation of pollutants inputs from large agglomeration to the coastal zone: the case of Marseille (France). 11th Swiss Geoscience Meeting, Lausanne 2013, Lausanne, Suisse, 15-16 nov. 2013.

C12: **Garnier, C., Oursel, B., Dang, D.-H., Tessier, E., Pairaud, I., Omanovic, D., Lucas, Y., Mounier, S.** Evaluation of contaminants inputs from large cities on coastal zones – feedback from studies along the French coast of the Mediterranean sea in the framework of MERMEX project, Marine Rio. Building the Marine Sciences Brazil-France meeting, Buzios, Brésil, 3-10 nov. 2013

C11: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y.** Dynamics and fate of trace metals input in Mediterranean coastal zone impacted by Marseille agglomeration (France). 40th CIESM 2013, Marseille, France, 28 oct- 1st nov. 2013

C10: **Cindrić, A-M., Garnier, C., Oursel, B., Dang, D.H., Cukrov, N., Pižeta, I., Omanović, D.** Distribution of trace metals in the stratified Krk River estuary (Croatia). 40th CIESM 2013, Marseille, France, 28 oct- 1st nov. 2013

C9: **Omanović, D., Cindrić, A-M., Garnier, C., Oursel, B., Salaun, P., Cukrov, N., Pižeta, I.** Application of DGT technique in speciation of trace metals in a stratified estuary. 40th CIESM 2013, Marseille, France, 28 oct- 1st nov. 2013

C8: **Cindrić, A-M., Garnier, C., Oursel, B., Salaun, P., Cukrov, N., Pižeta, I., Omanović, D.** Distribution and speciation of trace metals in the Krka river estuary (Croatia) accessed by DGT and voltammetry, DGT Conference 2013, Lancaster/UK, 9-11 july 2013

C7: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y.** Inorganic contaminants inputs to the sea from a large urbanized Mediterranean city under various weather conditions. SEGH2013, Toulouse, France, 8-12 july 2013.

C6: Cindrić, A-M., Oursel, B., Garnier, C., N., Pižeta, I., Omanović, D. Speciation and distribution of trace metals in the Krka river estuary (Croatia). COST-GEOTRACES Voltammetry Workshop, Šibenik, Croatie, 6-9 oct. 2012.

C5: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y.** Usefulness of voltammetric measurements to assess trace metals transfer at the continental/coastal zone interface: example of Marseille agglomeration (SE, France). COST-GEOTRACES Voltammetry Workshop, Šibenik, Croatie, 6-9 oct. 2012.

C4: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y.** Marseille agglomeration (SE, France) inputs to coastal waters: metal behaviour study in the wastewaters/rivers mixing with sea using voltammetric techniques. European Society for ElectroAnalytical Chemistry (ESEAC 2012), Portorož, Slovénie, 3-7 june 2012.

C3: **Garnier, C., Tessier, E., Oursel, B., Blataric, A-M., Dang, H-D.** Transfer and speciation of trace metals in coastal environments analytical and modelling approaches, 6èmes Journées franco-italiennes de chimie, Marseille, 16-17 apr. 2012.

C2: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Lucas, Y.** Marseille agglomeration (SE, France) inputs to coastal waters : contaminant behaviour study in the wastewaters/rivers mixing with sea. 12th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC11), Clermont-ferrand, France, 7-10 dec. 2011.

C1: **Oursel, B., Garnier, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Mounier, S., Lucas, Y.** Caractérisation des rejets urbain et naturel de l'agglomération marseillaise sous différentes conditions climatiques. 22ème journée de la Chimie SCF-PACA, Toulon, 11 march 2011.

Posters:

C8': **Oursel, B., Lucas, Y., Durrieu, G., Omanovic, D., Mounier, S., Garnier, C.** Evaluation of the dynamics and fates of trace elements inputs from a large coastal agglomeration (Marseille, SE France) in Mediterranean coastal area, Marine Rio. Building the Marine Sciences Brazil-France meeting, Buzios, Brésil, 3-10 nov. 2013

C7': **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Lucas, Y.** Simulation de la dynamique des contaminants métalliques dans un mélange eau douce-eau de mer sous 2 régimes climatiques. 6èmes Journées Franco-italiennes de Chimie, Marseille, 16-17 apr. 2012.

C'6: **Oursel, B., Garnier, C., Gorny, J., Durrieu, G., Thouvenin, B., Mounier, S., Lucas, Y.** Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: size distribution, settling rate and metal contamination characterization. 12th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC11), Clermont-ferrand, France, 7 -10 dec. 2011.

C'5: **Oursel, B., Zebracki, M., Garnier, C., Durrieu, G., Pairaud, I., Thouvenin, B., Mounier, S., Lucas, Y.** Etude du transfert des contaminants inorganiques dans le réseau d'assainissement et les principales rivières de l'agglomération Marseillaise. Congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement, Aix-en-Provence, 12-13 apr. 2011.

C'4: **Hayzoun, H., Mounier, S., Garnier, C., Oursel, B., Durrieu, G., Ouammou, A.** Impact de l'activité anthropique de la ville de Fès sur la qualité physico-chimique de l'Oued Sebou (Maroc). 22ème journée de la Chimie SCF-PACA, Toulon, 11 march 2011.

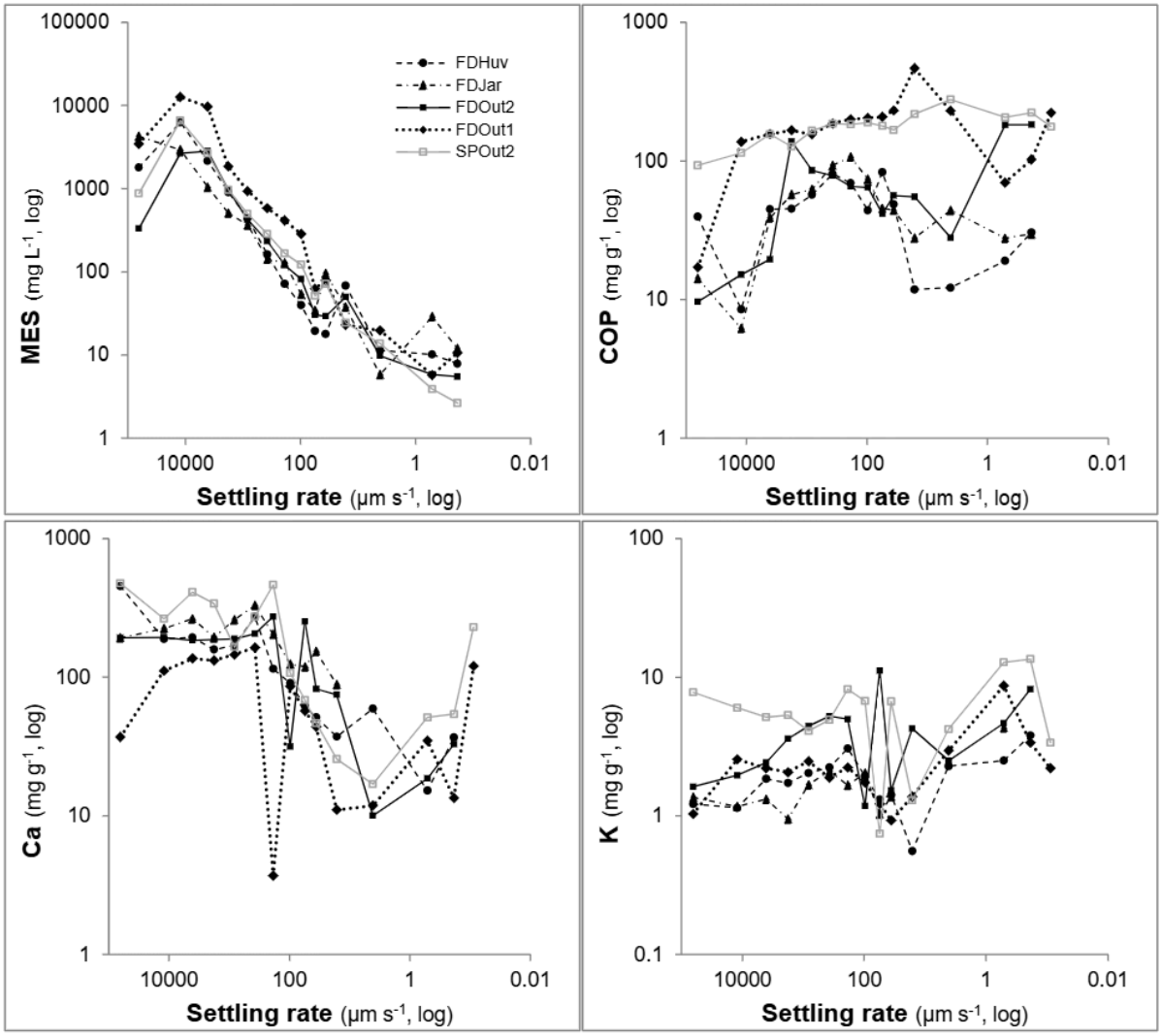
C'3: **Zebracki, M., Oursel, B., Garnier, C., Lecalard, C., Durrieu, G., Mounier, S., Robert, P., Andral, B., Pairaud, I., Lucas, Y.** Détermination des apports de contaminants chimiques d'une grande métropole côtière à la mer : cas de Marseille. 22ème journée de la Chimie SCF-PACA, Toulon, 11 marchh 2011.

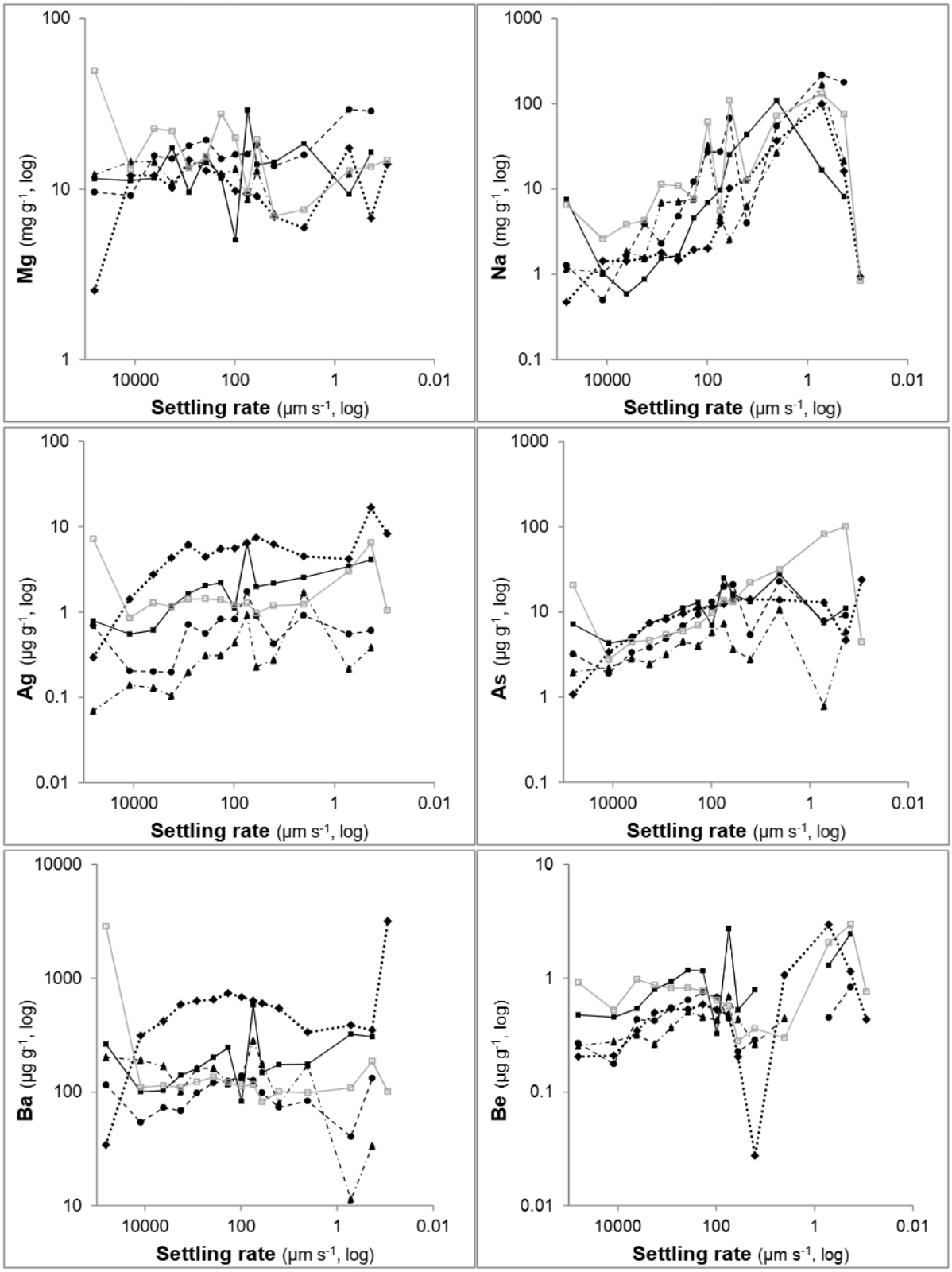
C'2: **Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Zebracki, M., Thouvenin, B., Mounier, S., Lucas, Y.** Dynamic of contaminant inputs to the sea from large coastal cities: the case of Marseille (France). 11th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC11), Portorož, Slovénie, 8-11 dec. 2010.

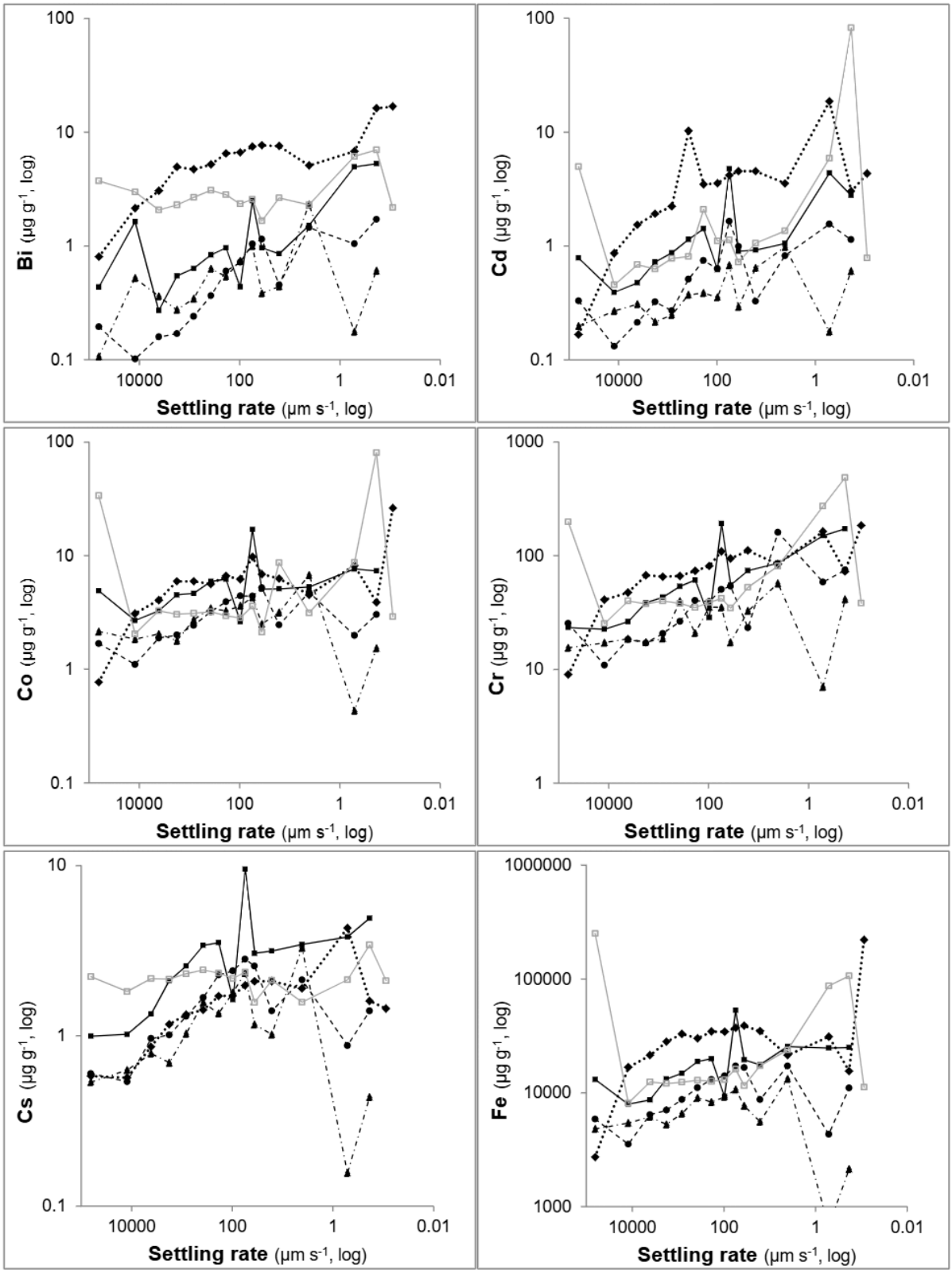
C'1: **Zebracki, M., Oursel, B., Garnier, C., Cossa, D., Chiffoleau, J.F., Mounier, S., Robert, P., Pairaud, I., Andral, B.** Contaminant inputs from large coastal cities into the sea : the case of Marseille. 11th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC11), Portorož, Slovénie, 8-11 dec. 2010.

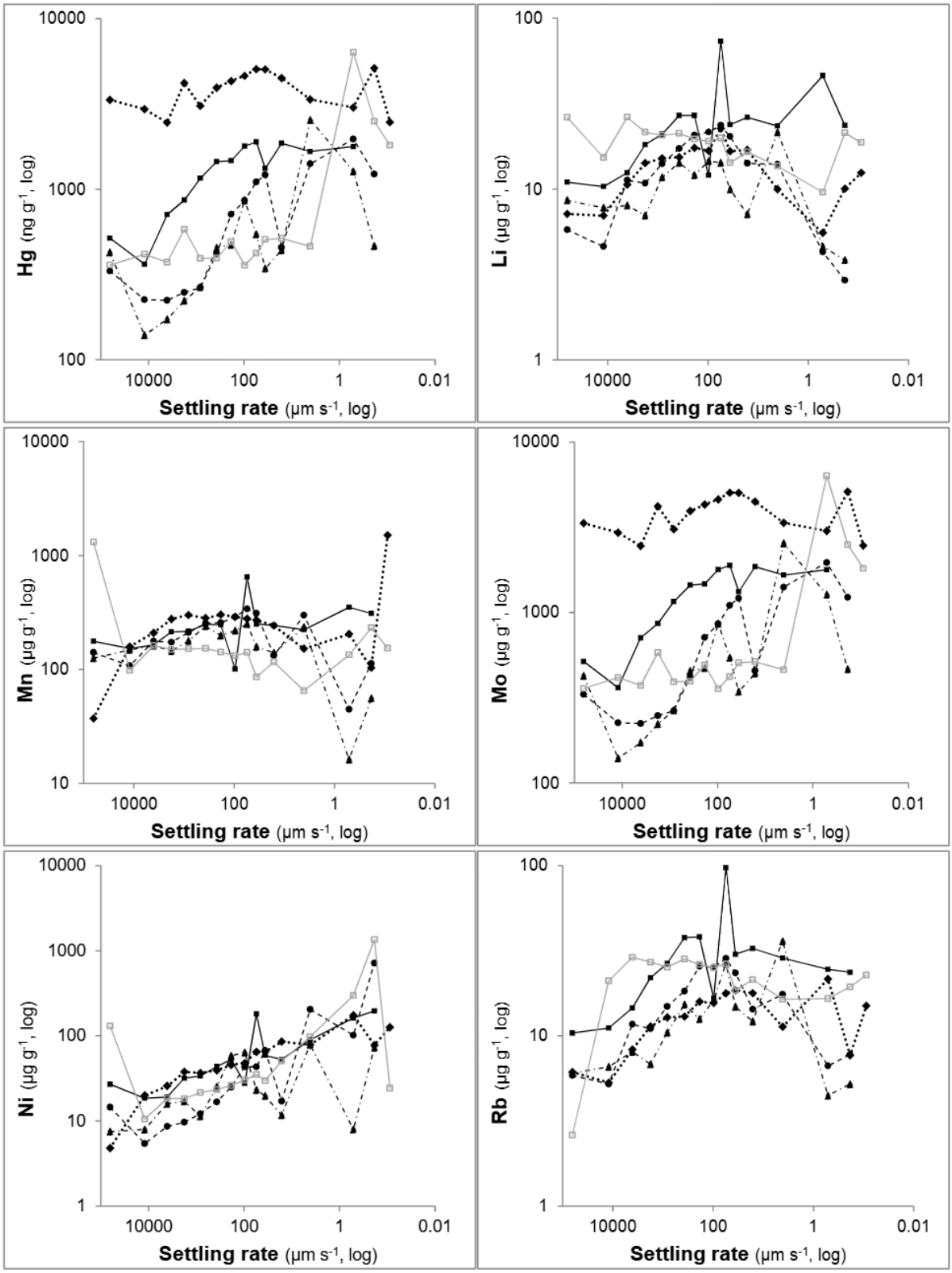
ANNEXES

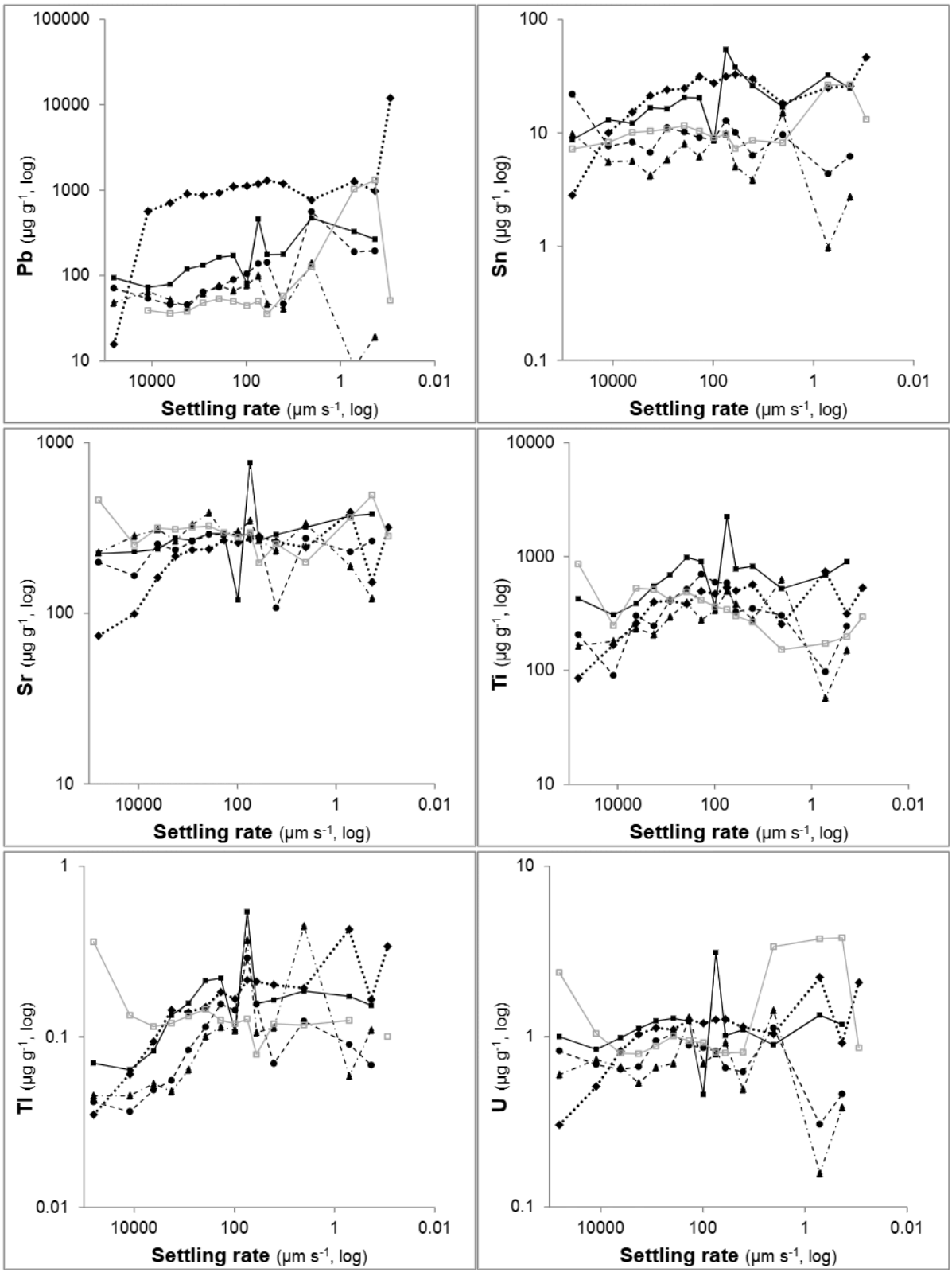
Annexe 1 : Distribution des MES et de la teneur en COP, majeurs et ETM, pour chaque classe de taille en fonction de leur vitesse de chute pour les 5 échantillons caractérisés.

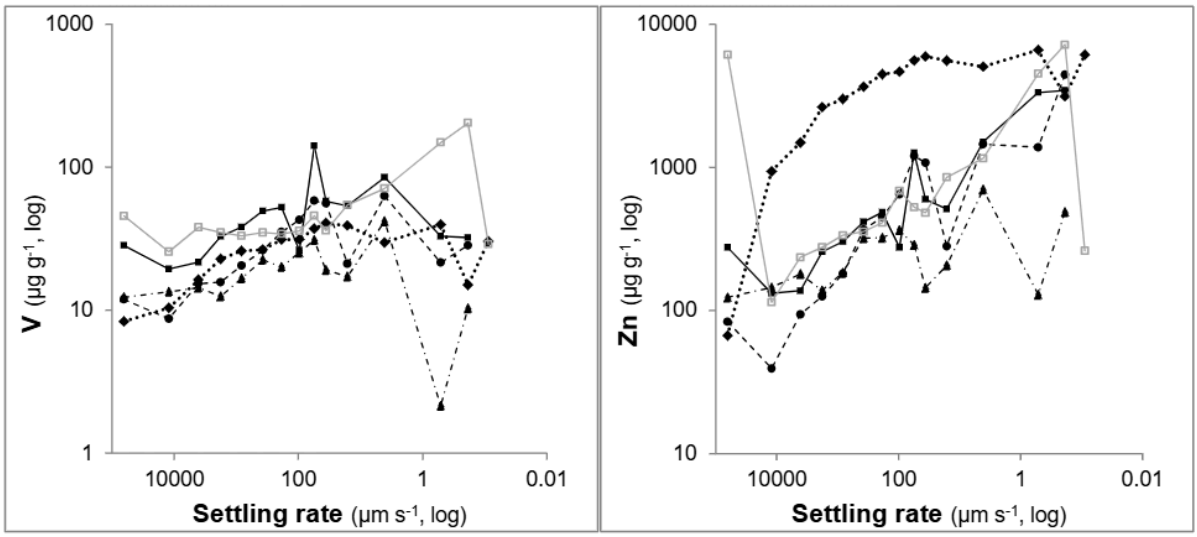



Mg (mg g-1, log)
100
10
1
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
Na (mg g-1, log)
1000
100
10
1
0.1
Settling rate (µm s-1, log)
Ag (µg g-1, log)
100
10
1
0.1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
As (µg g-1, log)
1000
100
10
1
0.1
Settling rate (µm s-1, log)
Ba (µg g-1, log)
10000
1000
100
10
Settling rate (µm s-1, log)
Be (µg g-1, log)
10
1
0.1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

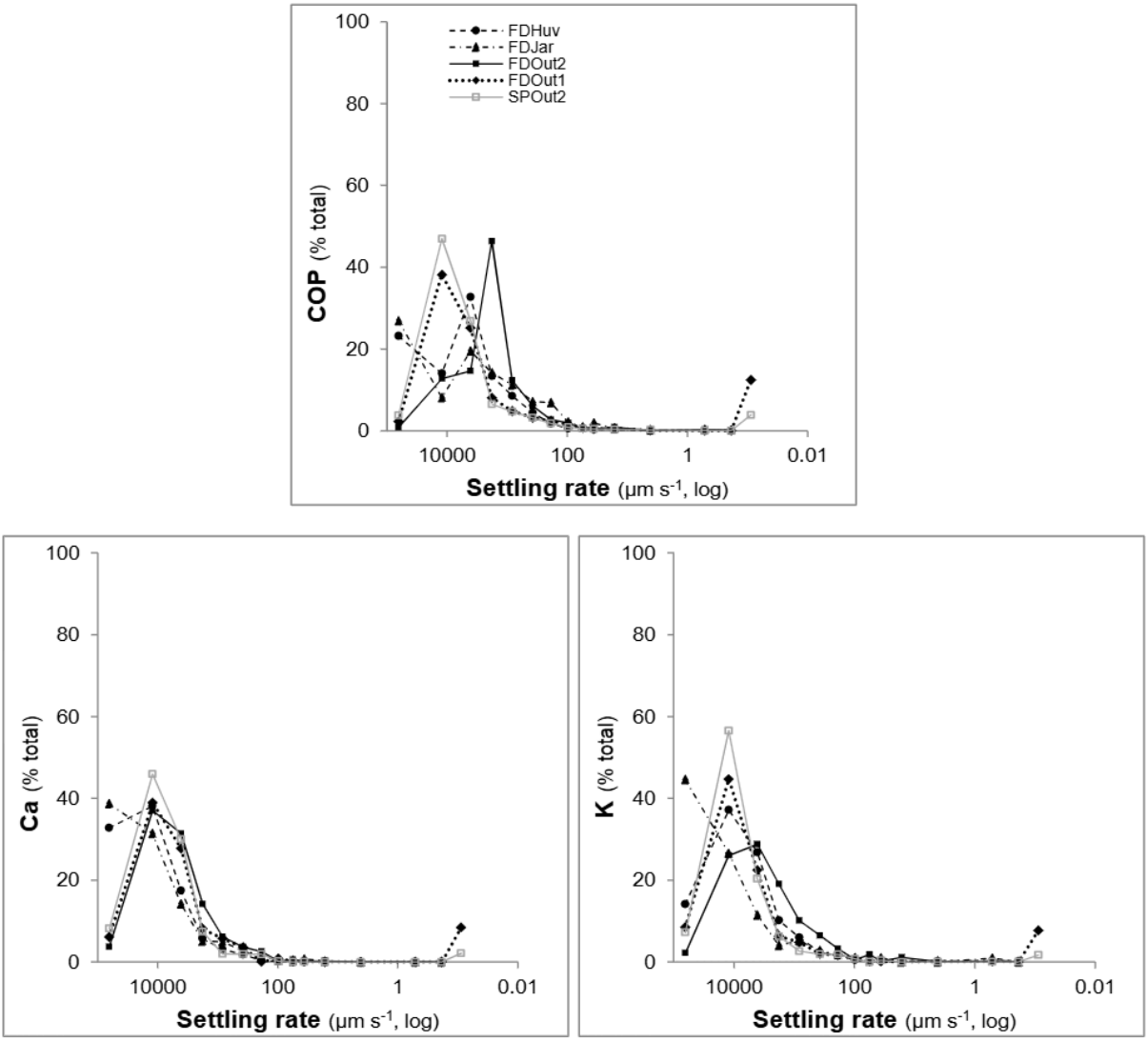

Bi (µg g-1, log)
Cd (µg g-1, log)
Co (µg g-1, log)
Cr (µg g-1, log)
Cs (µg g-1, log)
Fe (µg g-1, log)
Settling rate (µm s-1, log)
100
10
1
0.1
1000
1000000
100000
10000
0.01

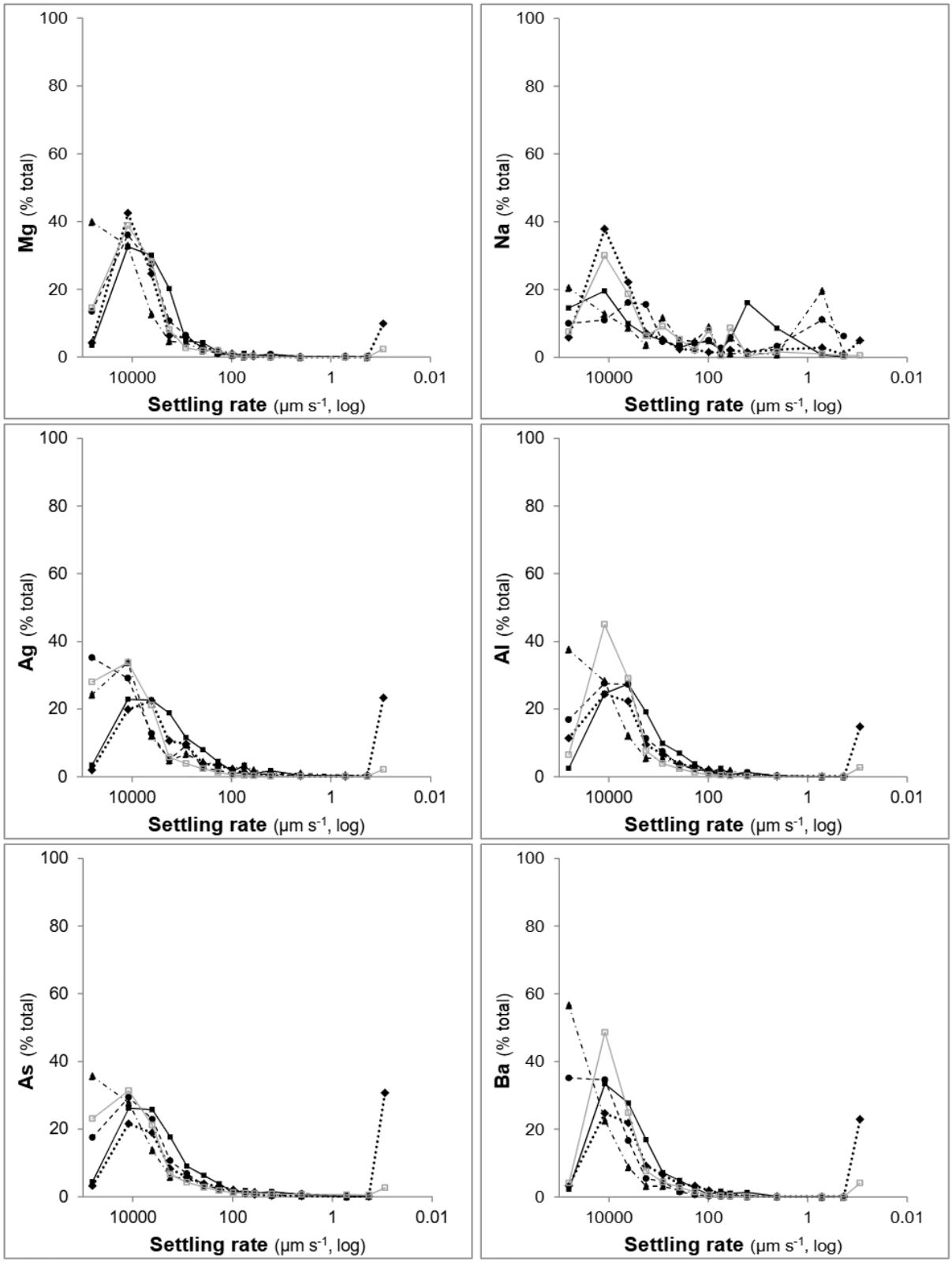

Hg (ng g-1, log)
10000
1000
100
Settling rate (µm s-1, log)
10000
100
1
0.01
Li (µg g-1, log)
100
10
1
Mn (µg g-1, log)
10
Mo (µg g-1, log)
Ni (µg g-1, log)
Rb (µg g-1, log)

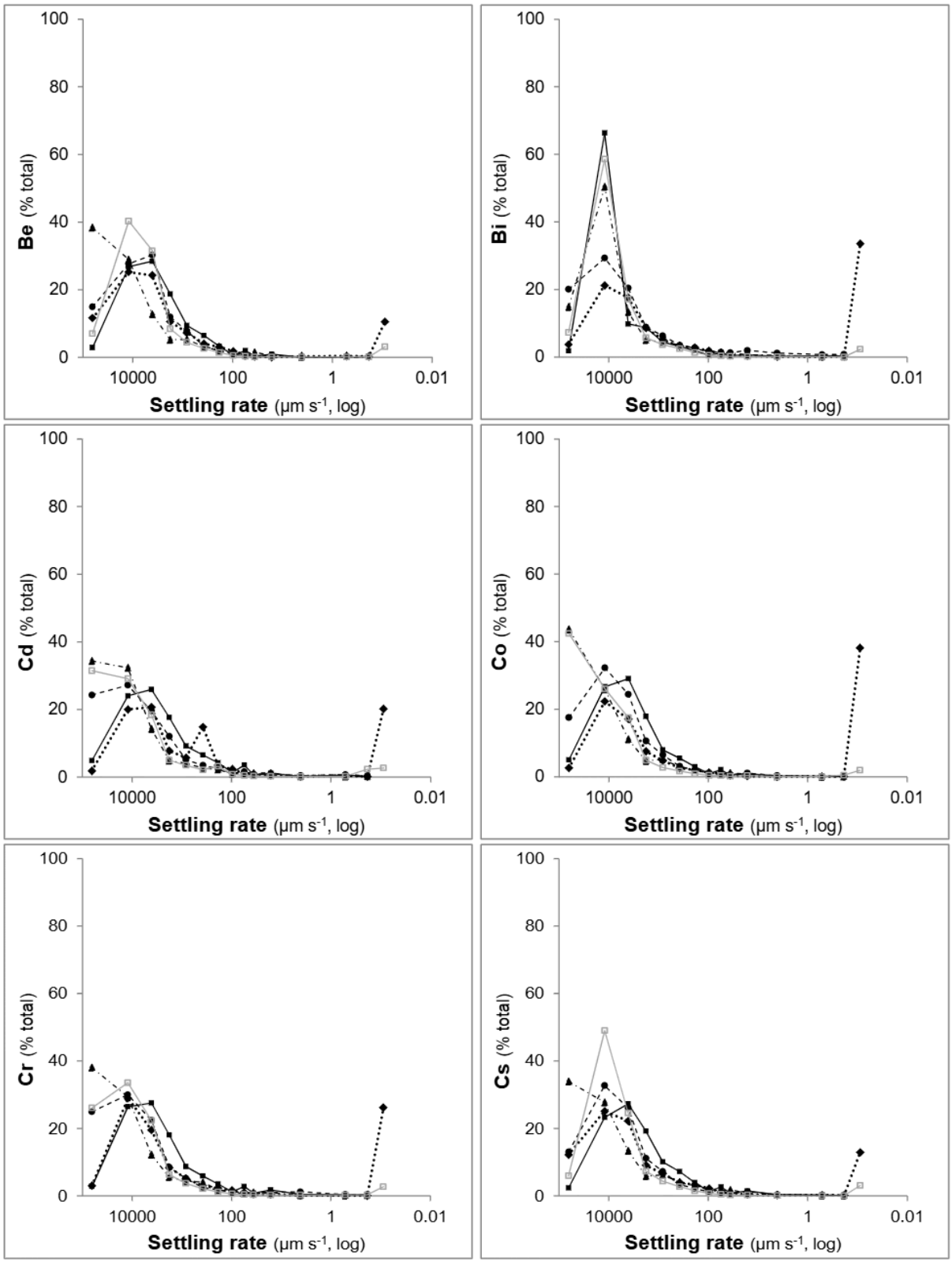

Pb (µg g-1, log)
100000
10000
1000
100
10
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
Sn (µg g-1, log)
100
10
1
0.1
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
Sr (µg g-1, log)
1000
100
10
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
Ti (µg g-1, log)
10000
1000
100
10
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
Tl (µg g-1, log)
1
0.1
0.01
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
U (µg g-1, log)
10
1
0.1
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

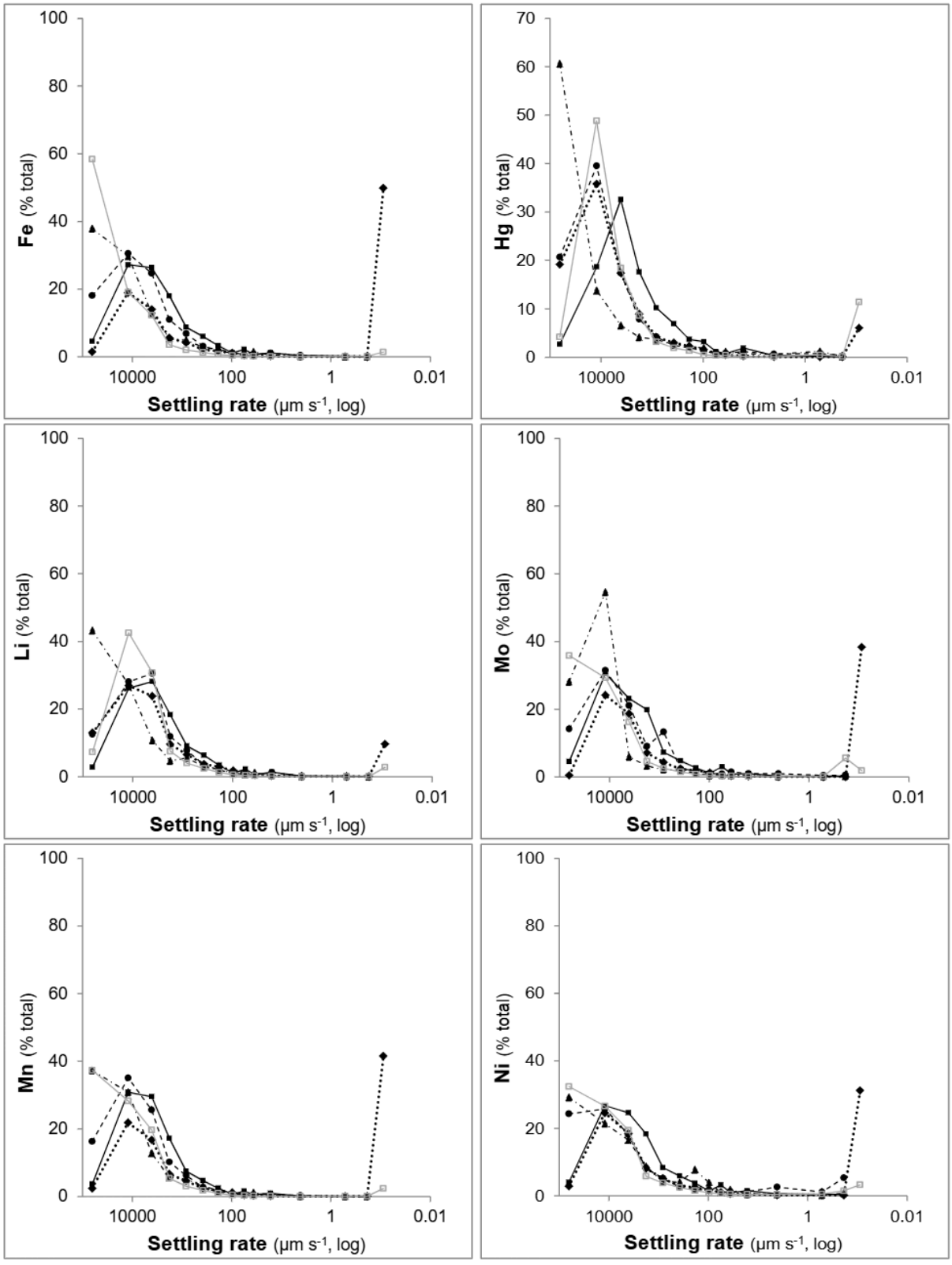

1000
100
10
1
V (µg g-1, log)
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)
10000
1000
100
10
Zn (µg g-1, log)
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

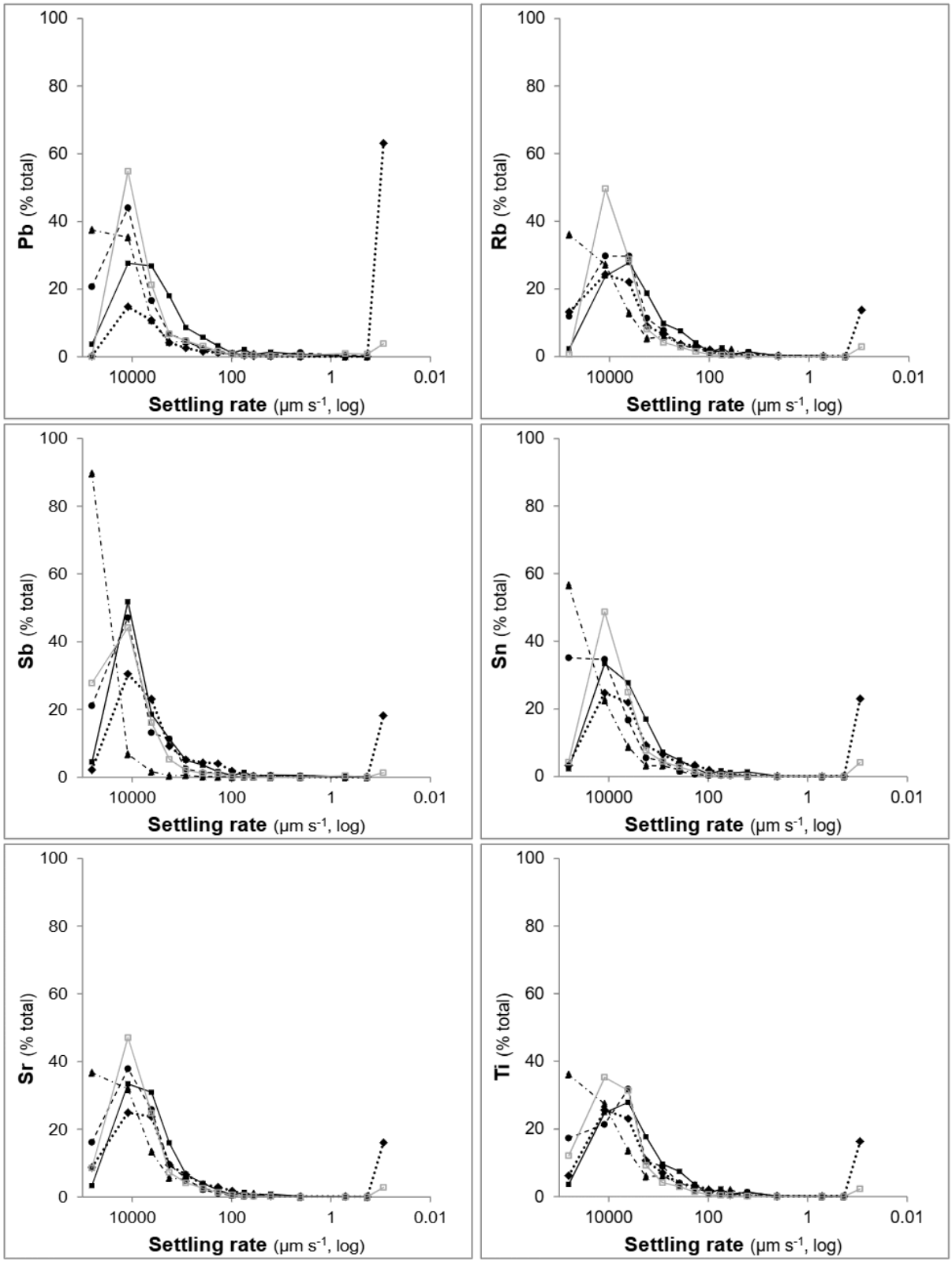
Annexe 2 : Distribution du pourcentage de la teneur en COP, majeurs et ETM par rapport au total pour chaque classe de taille en fonction de la vitesse de chute pour les 5 échantillons étudiés.

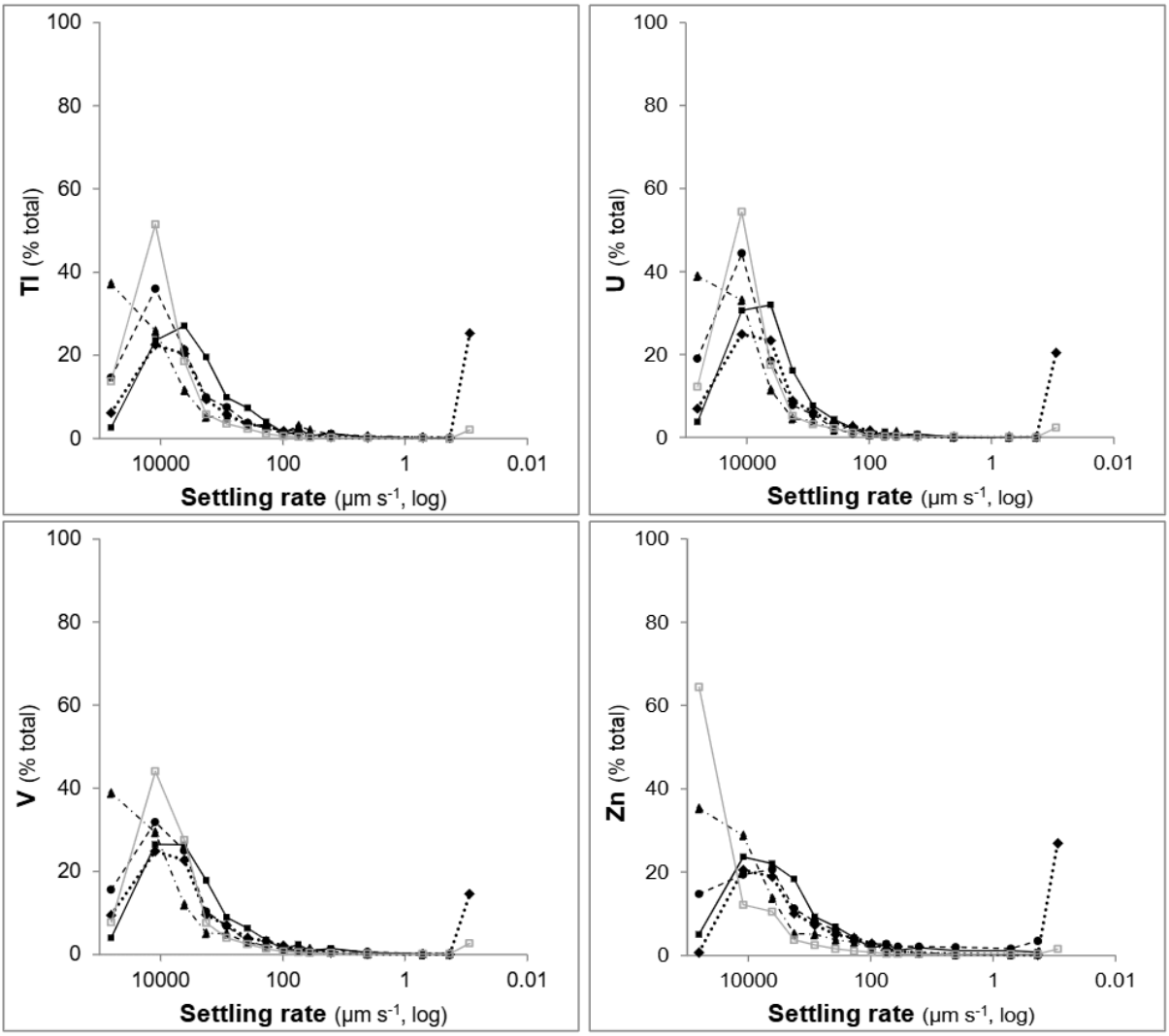



Mg (% total)
Na (% total)
Ag (% total)
Al (% total)
As (% total)
Ba (% total)
100
80
60
40
20
0
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

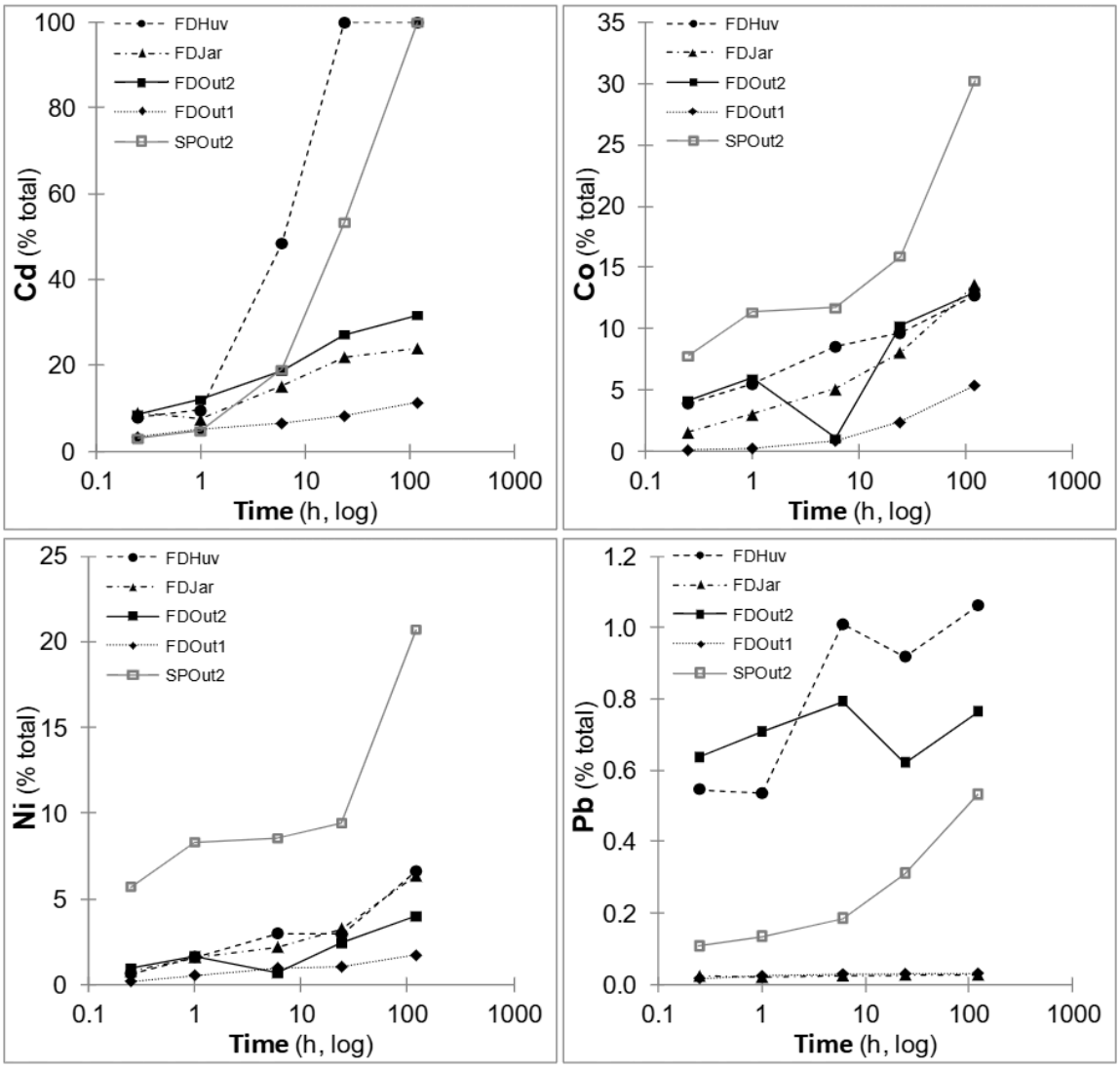

Be (% total)
Bi (% total)
Cd (% total)
Co (% total)
Cr (% total)
Cs (% total)
100
80
60
40
20
0
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

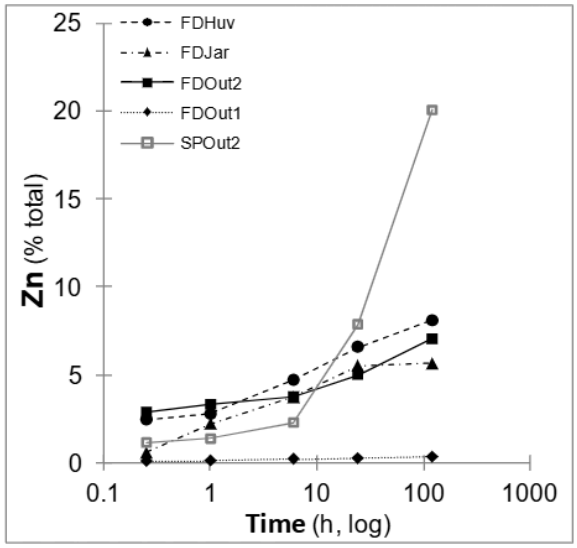

Fe (% total)
Hg (% total)
Li (% total)
Mo (% total)
Mn (% total)
Ni (% total)
Settling rate (µm s-1, log)
10000
100
1
0.01


Pb (% total)
Rb (% total)
Sb (% total)
Sn (% total)
Sr (% total)
Ti (% total)
100
80
60
40
20
0
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

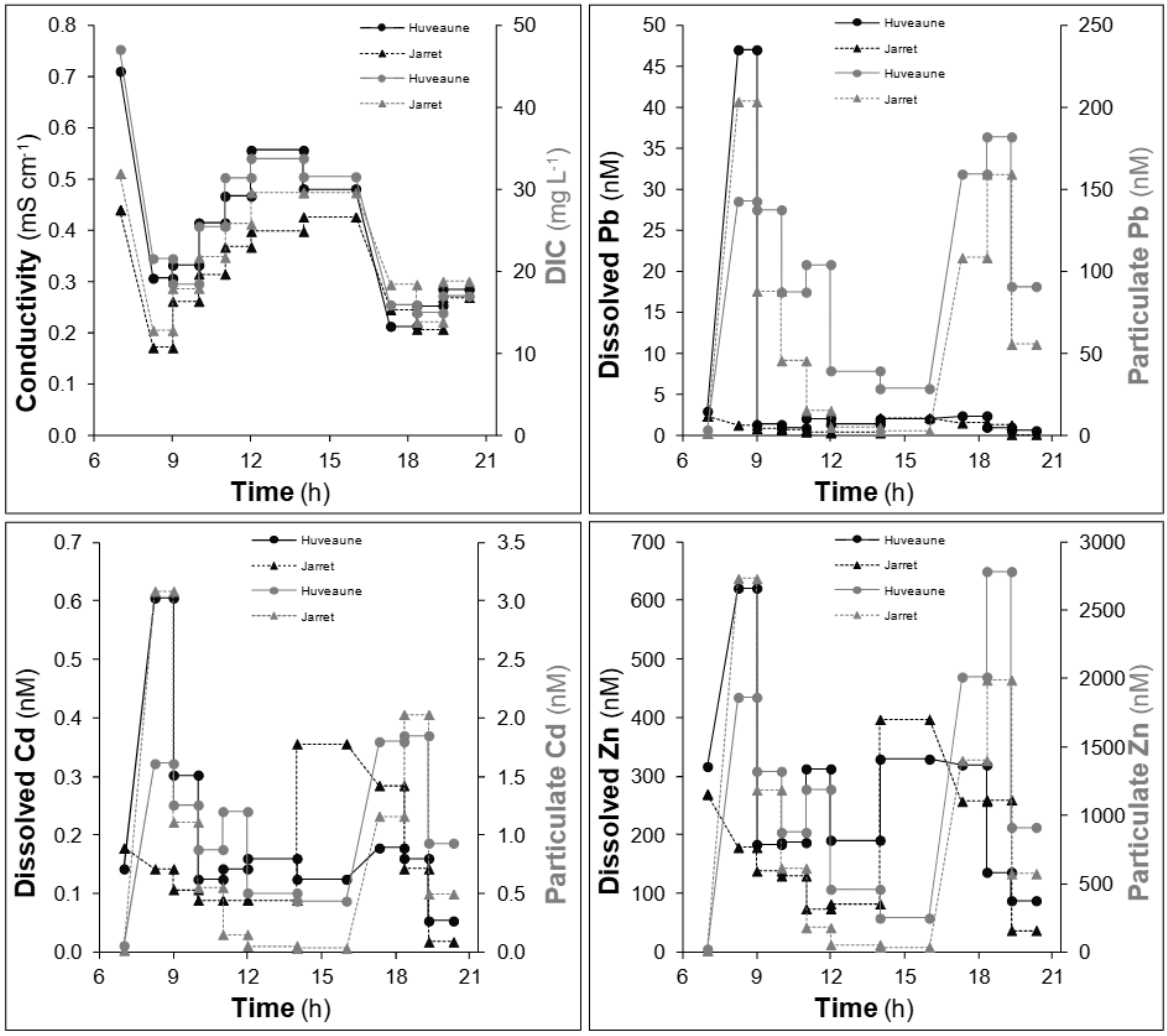

Tl (% total)
U (% total)
V (% total)
Zn (% total)
100
80
60
40
20
0
10000
100
1
0.01
Settling rate (µm s-1, log)

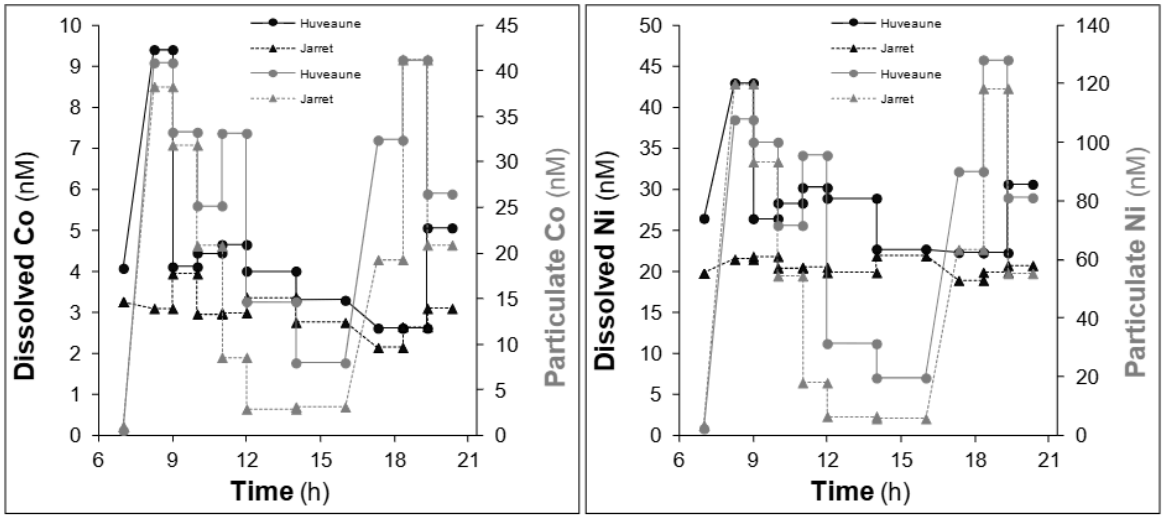
Annexe 3 : Distribution du pourcentage d'ETM relargués par les particules dans l'eau de mer en fonction du temps de mélange lors de l'expérience de remobilisation en laboratoire.




FDHuv
FDJar
FDOut2
FDOut1
SPOut2
Zn (% total)
Time (h, log)
25
20
15
10
5
0
0.1
1
10
100
1000

Annexe 4 : Graphiques complémentaires sur le suivi de crue du 18/09/2009 dans l'Huveaune et le Jarret (données IFREMER).




Huveaune
Jarret
Huveaune
Jarret
Dissolved Co (nM)
Particulate Co (nM)
Time (h)
Huveaune
Jarret
Huveaune
Jarret
Dissolved Ni (nM)
Particulate Ni (nM)
Time (h)