UNIVERSITE PAUL CEZANNE, AIX-MARSEILLE III

École Doctorale des Sciences de l'Environnement

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE
Faculté des Sciences et Techniques

Spécialité : Géosciences de l'environnement

DYNAMIQUE ET BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE BERRE

---

présentée et soutenue publiquement le 10 juin 2011 par

Sylvain RIGAUD

Membres du jury :

M. Pierre Anschutz, Professeur, Université Bordeaux I	Rapporteur
M. Daniel Cossa, Directeur de Recherche, IFREMER	Rapporteur
M. Jean-François Férard, Professeur, Université de Metz	Examinateur
M. Jean-Marie Garnier, Chargé de Recherche, CNRS	Directeur
M. Charles Gobeil, Professeur, Université du Québec	Examinateur
M. Philippe Picon, Directeur du GIPREB	Examinateur
M. Olivier Radakovitch, Maître de Conférence, Université Aix-Marseille	Co-directeur

UNIVERSTITE PAUL CEZANNE, AIX-MARSEILLE III

École Doctorale des Sciences de l'Environnement

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE
Faculté des Sciences et Techniques

Spécialité : Géosciences de l'environnement

DYNAMIQUE ET BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE BERRE

---

présentée et soutenue publiquement le 10 juin 2011 par

Sylvain RIGAUD

Membres du jury :

M. Pierre Anschutz, Professeur, Université Bordeaux I	Rapporteur
M. Daniel Cossa, Directeur de Recherche, IFREMER	Rapporteur
M. Jean-François Férard, Professeur, Université de Metz	Examinateur
M. Jean-Marie Garnier, Chargé de Recherche, CNRS	Directeur
M. Charles Gobeil, Professeur, Université du Québec	Examinateur
M. Philippe Picon, Directeur du GIPREB	Examinateur
M. Olivier Radakovitch, Maître de Conférence, Université Aix-Marseille	Co-directeur

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE) au sein de l'équipe Sol-Eau-Déchet et Développement Durable (SE3D) entre octobre 2007 et novembre 2010, et a été financée à 90 % par la Région Provence-Alpes-Côte d'Azur et à 10% par le Groupement d'Intérêt Public pour la Réhabilitation de l'Etang de Berre (GIPREB) de novembre 2007 à novembre 2010.

RESUME

Titre : DYNAMIQUE ET BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE BERRE

Résumé : L'industrialisation de l'étang de Berre au cours du 20ème siècle s'est accompagnée d'importants rejets en éléments traces métalliques (ETM) qui ont été en partie accumulés dans les sédiments et sont aujourd'hui susceptibles d'être remobilisés vers la colonne d'eau ou d'être intégrés dans le réseau trophique et d'entraîner un risque écotoxicologique.

La reconstitution de l'évolution temporelle et spatiale de la contamination des sédiments montre que les niveaux de contaminations actuels des sédiments de surface sont les plus bas depuis plusieurs décennies en lien avec l'efficacité des réglementations sur les rejets industriels mises en place dans les années 1970. Ces niveaux sont faibles à modérés en surface mais de très fortes contaminations existent quelques centimètres sous la surface des sédiments.

Le rôle des oxy-hydroxydes de Fe ou de Mn et des sulfures dans le contrôle de la mobilité des ETM dans le sédiment et leurs flux à l'interface eau/sédiment a pu être démontré grâce à la modélisation du transport et des réactions des composés chimiques et des ETM dans les eaux interstitielles, de leurs profils de concentrations dans la fraction réactive de la phase particulaire et d'expérimentations en conditions contrôlées au laboratoire. L'oxygénation de la colonne d'eau constitue le principal paramètre influençant cette mobilité et ces flux, et l'influence d'une réoxygénation des fonds dans le Grand Etang est discutée.

Enfin, la biodisponibilité des ETM et le stress écotoxicologique qu'ils peuvent constituer pour un organisme benthique cible, le polychète *Nereis succinea*, ont été évalués par l'estimation des fractions potentiellement biodisponibles dans les sédiments (extractions chimiques et Diffusive Gradient in Thin-films), par la mesure des concentrations bioaccumulées et par l'utilisation de biomarqueurs de défense (métallothionéines) et de dommages (tests de génotoxicité). Certains ETM qui sont fortement bioaccumulés représentent un risque potentiel et pourraient être impliqués dans la dégradation de la macrofaune benthique.

Mots-clés : éléments traces métalliques ; étang de Berre ; sédiments ; contamination ; diagénèse précoce ; flux benthiques ; anoxie ; biodisponibilité ; écotoxicité ; *Nereis succinea*.

ABSTRACT

Title : FATE AND BIOAVAILABILITY OF TRACE METALS IN THE SEDIMENTS OF THE BERRE LAGOON

Abstract: The industrialization of the Berre lagoon in the 20th century was accompanied by large inputs of trace metals, which were partially accumulated in sediments and are now expected to be remobilized to the water column or be incorporated into the food chain and cause an ecotoxicological risk.

The reconstruction of the temporal and spatial trends of sediment contamination shows that current levels of contamination of surface sediments have been the lowest for three decades in agreement with the effectiveness of regulations on industrial releases set up in the years 1970. These levels are low to moderate in surface but very high contamination exist a few centimeters below the sediment surface.

The role of Fe and Mn oxy-hydroxides and sulfides in controlling the mobility of ETM in the sediment and fluxes at the water/sediment interface has been demonstrated through the modeling of transport and reactions of chemical compounds and trace metals in the pore waters, their concentration profiles in the reactive fraction of the particulate phase and experiments under controlled laboratory conditions. The oxygenation of the water column is the main parameter influencing the mobility and fluxes and the influence of reoxygenation of bottom water column in the Grand Etang is discussed.

Finally, the bioavailability of trace metals and adverse effects they may constitute for a target benthic organism, the polychaete *Nereis succinea*, were evaluated by estimating the potentially bioavailable fraction in sediments (chemical extractions and Diffusive Gradient in Thin-films), by measuring bioaccumulated concentrations and by the use of biomarkers (metallothioneins and genotoxicity assays). Some highly bioaccumulated trace metals pose a potential risk and might be involved in the degradation of the benthic macrofauna.

Keywords: trace metals; Berre lagoon; sediment; contamination; early diagenesis; benthic fluxes; anoxia; bioavailability; ecotoxicity; *Nereis succinea*.

REMERCIEMENTS

Une thèse, c'est un travail personnel ! Mais qui a bien pu dire ça ? Une thèse ne se fait pas seul, mais alors vraiment pas du tout. Au bout de ces trois belles années qu'il me soit permis de remercier ici l'ensemble des personnes qui, de très près ou de plus loin, ont participé à rendre ce travail possible mais en plus passionnant.

Mes plus sincères remerciements reviennent tout d'abord à mes directeurs de thèse, Jean-Marie et Olivier, pour l'expérience qu'ils m'ont permis de vivre dans un cadre idéal, la confiance qu'ils m'ont accordé, leurs expériences qu'ils ont su partager, leur écoute et soutien, mais par dessus tout, pour leur amitié. En deux mots, pour leurs qualités de chefs idéaux.
Un remerciement aussi à Philippe Picon pour sa sympathie, et en tant que directeur du GIPREB, de m'avoir fait confiance et d'avoir financé ce travail avec la région PACA.

Ensuite, j'aimerai très particulièrement remercier Bruno Deflandre pour son amitié, son extraordinaire disponibilité 7/7j, 24/24h et ses nombreux conseils, lui qui a su m'initier au monde passionnant de la biogéochimie et permis, en de très nombreux points, d'élever la qualité des travaux que j'ai pu réaliser.

Mes très sincères remerciements vont aussi à Cédric Garnier pour sa sympathie, son soutien, sa disponibilité et ses remarques constructives, puis à Raoul-Marie Couture, pour m'avoir fait faire mes premiers pas dans le monde de la modélisation et m'avoir fait aimer ça.
Je tiens aussi à remercier très fortement l'équipe du GIPREB, Philippe Picon, Guillaume Bernard, Nicolas Mayot et Raphael Grisel, pour les virées en bateau sur la mer de Berre où les plongées dans l'obscurité, leur passion pour la vase et des bébêtes qu'on y trouve et leur enthousiasme à la partager, mais aussi pour leur soutien logistique et leur précieuse aide dans les travaux sur le terrain.

J'aimerai encore remercier les nombreux scientifiques qui, grâce à leurs analyses critiques dans leurs domaines de compétences ont apporté de la qualité à ce travail. Parmi lesquels je citerai : Daniel Cossa, pour la mise à ma disposition de matériel analytique, ses conseils, ses avis critiques très appréciés ; Carole Di Giorgio et Michel De Méo, pour leur sympathie et pour m'avoir fait découvrir le monde de la génotox ; Xavier Moreau et Laetitia De Jong-Moreau pour m'avoir montré une autre utilisation de l'esche ; Laure Malleret pour sa gentillesse et son soutien ; Edouard Metzger, pour sa très grande sympathie et nos échanges constructifs ; Bernard Angeletti pour son aide logistique précieuse ; Rémi Freydier pour sa disponibilité, son aide et sa

maitrise de l'ICP-MS ; Daniel Borschneck pour sa patience et son aide pour les analyses DRX et µXRF ; Yacine Nia, pour nos échanges et son aide sur la technique des DGT ; Emilie Strady pour sa sympathie, pour avoir pris en partie le relai et avoir acceptée de relire mes tentatives d'explications scientifiques ; l'équipe d'EDF, Laurent Martin, Marie-José Salençon et Emma Gouze pour leur sympathie et pour l'intérêt commun que nous partageons pour Berre.

Parmi les futurs scientifiques, je tiens à remercier les stagiaires, Fanny Coutelot, Lucie Da Silva, Morgan le Cointre et Vanessa Proust, pour leur aide précieuse dans la préparation des échantillons et les analyses.

Bien sur, je voudrais aussi remercier les amis du CEREGE : Clémoun, Lucie, la Guiguette, le père Brunel, Pierre B., Pierre G., Stéphane, Guéna, Belen, Romain, Anne-Eléonore, Blanche, aux membres du bureau 447, … pour les parties de foot, de pêche, les soirées hamac dans la pinède du CEREGE, les nuits sur la moquette du bureau 109, les covoiturages, les nuits dans la grotte, les pique-niques quotidiens, les nuits trop courtes, les cafés plus ou moins réchauffés, les ballades de 45 minutes dans la Ste-Victoire, les discussions simples ou plus complexes, les voyages plus ou moins officiels, les pétanques, la mystérieuse notre-dame-de-la-bonne-miche, les feux de camp, les bonnes bouffes, … et pour tout le reste, toutes ces choses humaines qui font que la vie est belle.

Enfin, mes plus profonds remerciements s'adressent à celle qui a su m'encourager, me soutenir, me comprendre, partager ma passion et supporter mon investissement, à celle qui a su développer une patience quasi-illimitée, à Elodie, pour son Amour.

Un remerciement tout particulier à ma famille, celle d'Elodie et aux amis en général qui ont su me soutenir tout au long de mon parcours et contribuer à mon équilibre.

Pour finir, j'aimerai aussi sincèrement remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME 5
ABSTRACT 6
REMERCIEMENTS 7
TABLE DES MATIERES 9
LISTES DES TABLEAUX 14
LISTES DES FIGURES 16

INTRODUCTION GENERALE 21
1. Contexte général 21
1.1. Les milieux aquatiques côtiers : des milieux riches et vulnérables 21
1.2. Les éléments traces métalliques 22
1.3. Les sédiments contaminés : une source d'ETM pour les milieux aquatiques côtiers ? 23
2. Processus diagénétiques et cycle des ETM dans les sédiments 24
2.1. La diagénèse précoce 24
2.2. Profils diagénétiques 25
2.3. Influence sur la mobilité des ETM 27
2.4. Les flux diffusifs à l'interface eau/sédiment 29
2.5. Cas des conditions hypoxiques ou anoxiques dans la colonne d'eau 29
3. Biodisponibilité et écotoxicité des ETM dans les sédiments pour les organismes benthiques 30
3.1. Facteur géochimiques conditionnant la biodisponibilité 31
3.2. Facteurs biologiques conditionnant la biodisponibilité 32
3.3. Bioaccumulation et écotoxicité 33
4. Positionnement de ce travail de thèse 35
5. Organisation du manuscrit 37
BIBLIOGRAPHIE 38

CHAPITRE I : L'ETANG DE BERRE 41
I-1. Une zone écologique et socio-économique attractive 41
I-1.1. Activités économiques et développement démographique 42
I-1.2. Un hotspot de biodiversité 43
I-2. Une lagune méditerranéenne 43
I-2.1. Caractéristiques physiques actuelles 43
I-2.2. Les échanges avec la mer 44
I-2.3. Les apports d'eau douce et de matière en suspension 45
I-3. Un milieu naturel perturbé 48
I-3.1. Un milieu eutrophié 48
I-3.2. Un milieu contaminé 49
I-3.3. Un milieu réceptacle : l'influence des eaux et limons de la Durance 53
I-4. Apport de ce travail de thèse 61
BIBLIOGRAPHIE 61

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES 64

PARTIE II-1 - PRELEVEMENTS 65
II-1.1. Prélèvement de sédiment et d'organismes à la benne « orange peel » 65
II-1.2. Prélèvement de sédiment et d'eau interstitielle au moyen de carottes de sédiments 65
II-1.3. Prélèvement des eaux suprabenthiques et interstitielles au moyen de peepers 67
II-1.4. Prélèvement d'eau suprabenthique au moyen de SUSANE 67
II-1.5. La technique des DGTs 68

PARTIE II-2 – CARACTERISATION DE LA PHASE SOLIDE DES SÉDIMENTS 73
II-2.1. Teneur en eau/porosité 73
II-2.2. Granulométrie 74
II-2.3. Extractions chimiques sur le sédiment 74

PARTIE II-3 – TECHNIQUES ANALYTIQUES POUR LES SEDIMENTS 79
II-3.1. Analyse élémentaire par ICP-AES 79
II-3.2. Analyse élémentaire par ICP-MS 81
II-3.3. Analyse du mercure et méthylmercure 81
II-3.4. Analyse du carbone organique total et de l'azote total 82
II-3.5. Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX) 82

PARTIE II-4 – ANALYSE CHIMIQUE DES ORGANISMES BENTHIQUES 83

PARTIE II-5 – MESURE ET ANALYSE DES PHASES DISSOUTES 84
II-5.1. Conditions physicochimiques dans la colonne d'eau et les sédiments 84
II-5.2. Analyses spectrophotométriques 84
II-5.3. Analyse de ΣNH_4 par injection en flux continu (FIA) 85
II-5.4. Analyse de ΣNO_3 85
II-5.5. Carbone organique dissous 85
II-5.6. Analyses élémentaires des majeurs et éléments traces 85
II-5.7. Mercure total et méthylmercure 87
II-5.8. Microélectrodes (O_2, pH, H_2S) 87

SYNTHÈSE DES TECHNIQUES ANALYTIQUES 89

BIBLIOGRAPHIE 90

CHAPITRE III : EVOLUTION TEMPORELLE ET ETAT ACTUEL DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE L'ETANG DE BERRE 91

PARTIE III-1 – RECONSTRUCTION DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE BERRE: INFLUENCES DES EFFETS DES REGLEMENTATIONS INDUSTRIELLES ET DES APPORTS DE LIMONS ANTHROPIQUES 92

Abstract 93

II-1.1. Introduction 94

III-1.2. Material and Methods 95
III-1.2.1. Surface sediment contamination datasets 95
III-1.2.2. Local and Durance geochemical backgrounds 96
III-1.2.3. Data analysis 97

III-1.3. Results: selecting geochemically homogeneous subareas using the statistical approach 97
III-1.3.1. Geochemical indexes 98
III-1.3.2. Identification of sub-areas 99

III-1.4. Discussion 100
III-1.4.1. Temporal trends in surface sediment contamination 100
III-1.4.2. Deciphering processes involved in the temporal trend 100

III-1.5. Conclusions ... **102**

Acknowledgements ... **103**

REFERENCES ... **103**

PARTIE III-2 – EVOLUTION TEMPORELLE DES APPORTS EN ETM A PARTIR DE CAROTTES DE SEDIMENT 110

III-2.1. Introduction et objectifs ... **110**

III-2.2. Echantillonnage et analyses ... **110**

III-2.3. Résultats ... **111**

III-2.3.1. Granulométrie ... 111

III-2.3.2. Composition géochimique des sédiments ... 111

III-2.3.3. Profils des éléments traces métalliques ... 112

III-2.4. Discussion ... **114**

III-2.4.1. Enrichissement des ETM à l'IES ... 115

III-2.4.2. Historique des rejets ... 119

III-2.5. Conclusion ... **120**

PARTIE III-3. – ETAT ACTUEL DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE SURFACE 122

III-3.1. Introduction et objectifs ... **122**

III-3.2. Echantillonnage et analyses ... **122**

III-3.3. Résultats ... **123**

III-3.3.1. Distribution spatiale des principaux constituants dans les sédiments de surface ... 123

III-2.3.2. Distribution spatiale des teneurs en ETM dans les sédiments de surface ... 123

III-3.4. Discussion ... **125**

III-3.4.1. Evaluation de la contamination ... 125

III-3.4.2. Identification des facteurs influençant la distribution spatiale des ETM ... 126

III-3.4.2.1. Les caractéristiques sédimentaires 126

III-3.4.2.2. Tentative d'identification des sources 130

III-2.5. Conclusion ... **132**

III-4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE III 134

BIBLIOGRAPHIE (HORS PARTIE III-1) 135

CHAPITRE IV : DIAGENESE PRECOCE, MOBILITE DES ELEMENTS TRACES A L'INTERFACE EAU/SEDIMENT ET INFLUENCE DES CONDITIONS D'OXYGENATION DE LA COLONNE D'EAU. 136

IV-1. Introduction et objectifs ... **136**

IV-2. Matériel et méthodes ... **138**

IV-2.1. Sites d'étude ... 138

IV-2.2. Echantillonnage ... 139

IV-2.3. Caractérisation de la phase solide ... 139

IV-2.4. Incubation de carottes ... 140

IV-2.5. Analyse de la phase dissoute ... 140

IV-2.6. Profils haute résolution de O_2, pH et H_2S ... 140

IV-2.7. Modélisation thermodynamique ... 141

IV-3. Résultats ... **142**

IV-3.1. Profils des espèces dissoutes ... 142

IV-3.2. Extractions par l'ascorbate et fractions réactives dans les sédiments ... 145

IV-4. Discussion ... **148**

IV-4.1. Identification des principales réactions biogéochimiques dans les sédiments ... 148

IV-4.2. Evidence de la minéralisation de la MO ... 152
IV-4.3. Conséquences de la variation de la salinité et réactions de précipitation de carbonates ... 153
IV-4.4. Réactions diagénétiques dans les sédiments ... 154
IV-4.5. Comportement des éléments traces métalliques dans les sédiments ... 162
IV-4.6. Flux à l'IES ... 168
IV-4.7. Influence d'une réoxygénation dans la zone profonde de l'étang de Berre ... 174

IV-5. Conclusions, limites et perspectives ... 180

BIBLIOGRAPHIE 182

CHAPITRE V : ESTIMATION DE LA BIODISPONIBILITE ET DE LA (GENO)TOXICITE DES ETM DES SEDIMENTS POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES DE L'ETANG DE BERRE 187

V-1. Introduction et objectifs ... 187

V-2 Matériel et Méthodes ... 190
V-2.1. Echantillonnage ... 190
V-2.2. Caractérisation des sédiments ... 193
V-2.3. Estimation de la fraction potentiellement biodisponible des ETM des sédiments ... 193
V-2.4. Analyse des eaux interstitielles ... 194
V-2.5. Analyse des majeurs et ETM dans Nereis succinea ... 194
V.2.6. Localisation et quantification des métallothionéines dans Nereis succinea ... 195
V-2.7. Tests de génotoxicités ... 195
V-2.8. Calculs thermodynamiques ... 197

V-3 Résultats ... 198
V.3.1. Caractéristiques des sédiments ... 198
V.3.2. Estimation des fractions labiles des ETM par extractions chimiques ... 200
V.3.3. Estimation des fractions des ETM potentiellement biodisponibles par les DGT ... 202
V.3.4. Concentrations en ETM dans les Nereis succinea ... 202
V.3.5. Induction de métallothionéines dans les organismes ... 204
V.3.6. Activités génotoxiques des sédiments ... 205

V-4 Discussion ... 206
V-4.1. Estimation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments ... 206
V-4.2. Estimation de l'écotoxicité et génotoxicité des ETM pour les organismes benthiques ... 216
V-4.3. Implication pour la dégradation des peuplements benthiques ... 218

V-5. Conclusion ... 219

REFLEXION SUR L'UTILISATION DE LA TECHNIQUE DES DGT DANS L'ESTIMATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DES ETM DANS LE SEDIMENT EN MILIEU NATUREL 222

1. Homogénéisation du sédiment et modifications biogéochimiques ... 222

2. Identification des réactions biogéochimiques dans les sédiments à partir des changements provoqués par l'homogénéisation ... 225

3. Estimation de la labilité des ETM par la technique des DGT ... 226
3.1. Estimation de la labilité à partir du rapport R ... 227
3.2. Estimation de la labilité des ETM à partir des cinétiques d'accumulation dans les résines ... 229

4. Implication quant à l'utilisation des DGT pour évaluer la biodisponibilité des ETM dans les sédiments naturels ... 233

BIBLIOGRAPHIE 234

CONCLUSION GENERALE 238

ANNEXE I : COMPLEMENTS AU CHAPITRE MATERIELS & METHODES 245

A: ANALYSES PAR SPECTROPHOTOMETRIE 245
A-1. Alcalinité totale et carbonates ... 245
A-2. Orthophosphates totaux ... 247
A-3. Sulfates ... 248
A-4. Sulfures dissous ... 249

B: PROFILS HAUTE RESOLUTION DE O2, pH ET H2S PAR MICROELECTRODES 250
B-1. Oxygène dissous ... 250
B-2. pH et H_2S ... 250

BIBLIOGRAPHIE 252

ANNEXE II: SYNTHESE DES DONNEES DU CHAPITRE III 253

A: CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS DE SURFACE 253

B: CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES DES CAROTTES DE SEDIMENTS 258

ANNEXE III: BIOGEOCHIMIE DES SEDIMENTS 262

A: CONDITIONS PHYSICOCHIMIQUES DANS LE SEDIMENT ET LA COLONNE D'EAU 262

B: DONNEES DANS LES PEEPERS 264

C: CALCULS THERMODYNAMIQUES 271
C-1. Calcul des constantes thermodynamiques apparentes (K_{app}) de complexation des métaux avec la matière organique dissoute avec WHAM-VI ... 271
C-2. Réactions et constantes thermodynamiques ajoutées aux bases de données de WHAM-VI et MINTEQ ... 273
C-3. Résultats des calculs de spéciation ... 277

D: MODELISATION PROFILE 282
D-1. Calcul du nombre de Peclet (Pe) ... 282
D-2. Modélisation des profils, zones et taux nets des réactions obtenus par PROFILE. ... 283

BIBLIOGRAPHIE 285

CURRICULUM VITAE 287

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau 1 : Synthèse des différentes extractions chimiques réalisés sur les sédiments avec leur protocoles 75
Tableau 2 : Protocole utilisé pour la fabrication de 1 kg d'eau de mer synthétique de salinité 35 (adapté d'après Kester et al., 1967) et comparaison entre les compositions ioniques entre l'eau de mer naturelle (d'après Dittmar) et artificielle de salinité de 35. L'écart relatif est toujours inférieur à 1 %. 77
Tableau 3 : Concentrations certifiées et mesurées en éléments majeurs et traces dans les géostandards de sédiment analysés par ICP-AES (Cd par AAS) 80
Tableau 4 : Concentrations certifiées par ICP-AES des ETM obtenues sur l'échantillon EB-1 et concentrations obtenues par ICP-MS. 80
Tableau 5 : Concentrations dans le standard Nass-4 dopé et concentrations mesurées par ICP-MS (n=26). 86
Tableau 6 : Synthèse des techniques analytiques utilisées 89

CHAPITRE III

Tableau 7 : Fonds géochimiques naturels établis à partir des concentrations en ETM provenant de niveau profond (> 1 m) de carottes prélevées dans l'étang de Berre (Giorgetti, 1981 ; Georgeaud, 1997 ; Arnoux, 1987) ou dans le Golfe du Lion (RNO, 1998) 111
Tableau 8 : Valeurs des facteur d'enrichissement (EF) pour les sédiments de surface échantillonnés en février 2008. Les cases grisées correspondent aux valeurs de EF≥2. 124
Tableau 9 : matrice de corrélation (coefficient de Pearson) pour l'ensemble des paramètres sur l'ensemble des sites (n=27) 128
Tableau 10 : matrice de corrélation (coefficient de Pearson) pour l'ensemble des paramètres sur les sites du Grand Etang (n=18) 128
Tableau 11 : matrice de corrélation (coefficient de Pearson) pour l'ensemble des paramètres sur les sites de l'étang de Vaïne (n=9) 128
Tableau 12 : Rejets moyens de ETM déclarés par les industriels sur le pourtour de l'étang de Berre entre 2005 et 2009 (source : IREP) 132

CHAPITRE IV

Tableau 13 : Localisation et caractéristiques des sites étudiés. 139
Tableau 14 : Principales réactions de la diagénèse précoce et réactions impliquant les ETM considérées dans ce travail. Par simplification Me^{2+}, $Fe(OH)_3$ et MnO_2 réfère respectivement aux éléments traces et aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn en général. Seule la précipitation de monosulfures métalliques est considérée. Les formes Me-$Fe(OH)_3$, Me-MnO_2, Me-FeS et Me-MO représentent l'association des éléments traces aux phases particulaires par adsorption ou coprécipitation sans en préciser la nature. 1) Van Capellen et Wang, 1995 ; 2) Canavan et al., 2006 ; 3) Anschutz et al., 2000 ; 4) Hulth, 1999 ; 5) Boudreau, 1997. 150
Tableau 15 : Sens des flux à l'IES dans SA-09, SA-10 et V-10. Les flux diffusifs ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$) significatifs ayant pu être quantifiés à partir des gradients de concentrations modélisés sous l'IES par PROFILE sont reportés. Un flux négatif indique un flux depuis la colonne d'eau vers les sédiments, un flux positif indique un flux depuis les sédiments vers la colonne d'eau. 168
Tableau 16 : flux à l'IES et profondeur de pénétration (Z_{O2}) d'O_2 d'après la modélisation des profils d'O_2 obtenus par microélectrode au moyen du code PROFILE pour différentes conditions d'oxygénation testées dans la colonne d'eau. 175

CHAPITRE V

Tableau 17: date de prélèvement et localisation des 15 sites des sédiments de surface 189
Tableau 18: Pourcentage de particules < 63 µm, COT, CIT (exprimé en % de $CaCO_3$) et teneurs totales en métaux dans la fraction < 63 µm des sédiments (± 1 écart type pour les deux réplicats). Les fonds géochimiques naturels (FGN) sont aussi reportés (Cf Chapitre III). 199
Tableau 19: Pourcentage moyen ± 1 écart-type des éléments majeurs et traces extraits dans les sédiments par les extractions à EMS-pH4, EMS-pH6, EDTA et Ascorbate classé par ordre décroissant pour EMS-pH4. 199

Tableau 20: Activités mutagènes (test d'Ames), génotoxiques (tests des comètes) et clastogènes/aneugènes (tests des micronoyaux) mesurée dans les extraits de sédiments à EMS-pH4 et EMS-pH6. Les activités sont rapportées par µg de sédiments. nd. = non détectée. 203
Tableau 21: Matrice de corrélation de Pearson pour les concentrations totales en majeurs et ETM dans les organismes Nereis succinea. Les lignes et colonnes grisées correspondent aux éléments ayant pu être localisés dans les tissus des organismes par µXRF. Les valeurs en gras correspondent aux corrélations significatives au seuil de 0.05. 210
Tableau 22: Valeurs des paramètres α_{faible}, k_{des-1} et k_{des-2} obtenus à partir de la modélisation des cinétiques d'accumulation de Mn et Ni dans les résines obtenues par DGT-PROFS avec les concentrations labiles estimées à partir des extractions ascorbate. Pour Mn, les résultats obtenus à partir des concentrations labiles par extraction EDTA sont aussi reportés. L'erreur sur la modélisation, ainsi que les concentrations adsorbées sur les sites faible de la phase particulaire ($C_{s-faible}$) sont reportées. 229

ANNEXES

Tableau 23 : Valeurs moyennes, écart-type, valeurs minimales et maximales de pH, salinité, Eh ainsi que des concentrations en espèces chimiques en solution jouant un rôle dans l'alcalinité totale, dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles dans l'étang de Berre. La proportion des carbonates dans le calcul de l'alcalinité totale est aussi reporté. 247
Tableau 24 : Coordonnées GPS, et principales caractéristiques physique et chimiques de la fraction < 63 µm des sédiments de surface échantillonnés en février 2008. 256
Tableau 25 : teneurs en éléments traces dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface échantillonnés en février 2008. 257
Tableau 26 : Porosité et granulométrie des carottes SA-10 et V-10. 258
Tableau 27 : Concentrations en éléments majeurs et activités de ^{210}Pb dans les carottes SA-10 et V-10.. 259
Tableau 28 : Concentrations en ETM dans les carottes SA-10 et V-10. 260
Tableau 29 : Concentrations en éléments majeurs et ETM extraits à l'ascorbate dans les carottes SA-10 et V-10. 261
Tableau 30 : pH et Concentrations en espèces majeurs et en Fe et Mn dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-09. 263
Tableau 31 : Concentrations en ETM dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-09. 264
Tableau 32 : Concentrations Hg (3 réplicats) et MeHg (3 réplicats) dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-09. 266
Tableau 33 : pH et Concentrations en espèces majeurs et en Fe et Mn dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-10 267
Tableau 34 : Concentrations en ETM dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-10 267
Tableau 35 : pH et Concentrations en espèces majeurs et en Fe et Mn dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site V-10 269
Tableau 36 : Concentrations en ETM dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-10. 269
Tableau 37 : Valeurs moyennes et écarts types des constantes thermodynamiques apparentes (K_{app}) des réactions de complexation des métaux avec les acides fulviques (AF) et humiques (AH) calculées à partir de WHAM VI en présence et absence de ΣH_2S, et ajoutés à la base de données MINTEQ. 271
Tableau 38 : Réactions en solution et constantes thermodynamiques (I = 0 M ; T = 25°C) ajoutées aux bases de données de WHAM-VI et MINTEQ. 272
Tableau 39 : Réactions de dissolution/précipitation et constantes thermodynamiques (I = 0 M ; T = 25°C) ajoutées à la base de données MINTEQ. 274
Tableau 40 : Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre (D_0) et dans les sédiments (D_s) pour une salinité de 35 et une température de 20°C. La forme chimique dominante en solution, la forme chimique de l'espèce utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion moléculaire et les valeurs du nombre de Peclet (Pe) correspondant sont reportés. 281

LISTES DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

Figure 1 : Cycle simplifié des ETM dans les milieux aquatiques côtiers. Deux compartiments sont distingués : le compartiment physique solide (matière en suspension, particules du sédiment) et dissous (colonne d'eau et eau interstitielle) et le compartiment biologique (organismes benthiques, necton, avifaune et humain). Les cercles rouges représentent les concentrations des ETM dans les différents compartiments (en µg.kg^{-1} de masse sèche de particules ou d'organismes pour le compartiment solide et biologique respectivement et en µg.kg^{-1} de phase dissoute pour le compartiment dissous). M représente un ETM ; Ms, M-Min et M-Org représentent les ETM sous forme solide ou associés à une phase minérale ou organique en phase particulaire respectivement ; M^{n+}, $M_j(L_{org})_i^{(n-i)+}$ et $M_j(L_{inorg})_i^{(n-i)+}$ représentent les ETM libres ou complexés à un ligand organique ou inorganique en solution respectivement. 24
Figure 2 : Exemples de profils diagénétiques théoriques rencontrés dans les sédiments et les eaux interstitielles des sédiments pour une colonne d'eau oxique. Les réactions d'oxydo-réduction primaires sont également reportées. CH_2O représente la matière organique. Les flèches indiquent les flux diffusifs à l'interface eau/sédiment (IES). 26
Figure 3 : Exemples de profils diagénétiques théoriques rencontrés dans les sédiments et les eaux interstitielles des sédiments pour une colonne d'eau hypoxique. Les réactions d'oxydo-réduction primaires sont également reportées. Les flèches indiquent les flux diffusifs à l'interface eau/sédiment (IES). 30

CHAPITRE I

Figure 4 : situation générale de l'étang de Berre (d'après Gouze, 2008). 40
Figure 5 : Bathymétrie du Grand Etang et de l'étang de Vaïne. 43
Figure 6 : Photographie de l'usine hydroélectrique de Saint-Chamas (Source : Serge Gueroult, Archive La Provence) 45
Figure 7 : Rejets d'eau douce et de matière en suspension par le canal hydroélectrique de Saint Chamas (GIPREB, communication personnelle). Les différents seuils des mesures réglementaires pour les rejets d'eau douce (2.7 Gm^3.a^{-1} en 1993, 2.1 Gm^3.a^{-1} en 1995 et 1.2 Gm^3.a^{-1} en 2006) et les rejets de matières en suspension (200 kt.a^{-1} en 1993, 100 kt.a^{-1} en 1999 et 60 kt.a^{-1} en 2006) sont aussi reportés. 46
Figure 8 : répartition spatiale des concentrations en Pb et Cu (en µg.g^{-1}) dans les sédiments de surface en 1976 (Giorgetti, 1981). 49
Figure 9 : proportions mensuelles moyennes des rejets annuels d'eau douce sur la période 1966-2006 (GIPREB, communication personnelle) 52
Figure 10: Profils de salinité et d'O_2 dissous (en % de saturation) dans la colonne d'eau dans la zone profonde du Grand Etang mesurés le 15 juillet 2009. 53
Figure 11 : Evolution temporelle de température, salinité et oxygène dissous à différentes profondeurs dans la colonne d'eau dans le sud du Grand Etang en 2009 (EDF, communication personnelle). Ces paramètres sont mesurés toutes les 30 minutes. Les rejets hydroélectriques d'eau douce quotidiens (EDF, communication personnelle) ainsi que les vitesses et directions du vent à la station météorologique de Marignane (Météo France) sont aussi reportées. 55
Figure 12 : évolution des concentrations de NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+ et ΣPO_4 dans le fond de la colonne d'eau dans l'étang de Vaïne, la partie Nord et Sud du Grand Etang entre juin 1994 et mai 2008 (Gipreb, communication personelle). 56
Figure 13 : évolution des assemblages biocénotiques des fonds de l'étang de Berre entre 1963 et 2009 (Gipreb, communication personnelle) 59

CHAPITRE II

Figure 14 : Photographies de la benne orange peel (A) utilisée pour le prélèvement de sédiment de surface (B) et d'organismes après tamisage (C et D) 65
Figure 16 : protocole d'échantillonnage des eaux interstitielles en vue d'une analyse de sa composition géochimique. 66
Figure 15 : Photographies des prélèvements de carottes par plongée (A) et de la découpe sous boite à gant (B). 65
Figure 17 : Photographies de (A) la préparation des peepers, (B) du déploiement dans le sédiment, (C) de la récupération des eaux dans les logettes et (D) de la visualisation de l'interface eau/sédiment (IES). 67

Figure 18 : Photographies du dispositif SUSANE sur le pont (A) et en déploiement dans le bas de la colonne d'eau (B). 67
Figure 19 : représentation schématique des différentes couches présentes dans une DGT 69
Figure 20: représentation des profils de concentrations d'un ETM dans les différentes couches d'une DGT et dans l'eau interstitielle adjacente pendant un déploiement dans le cas (a) « partiellement soutenu », (b), « soutenu » et (c) diffusif (voir le texte pour explication) (d'après Harper et al., 1999). 69
Figure 21 : Suivi des conditions d'oxydo-réduction au cours du temps d'équilibration (15j) dans les sédiments homogénéisé (A) et déploiement de DGT pour la réalisation d'une cinétique (B). 71
Figure 22 : Corrélation entre les concentrations en S mesurées par LECO-S 125 (EPOC) et par ICP-AES. La droite représente la ligne 1 :1. 78
Figure 23 : dispositif de microélectrodes 88

CHAPITRE III

Figure 24 : localisation des sites pour le carottage des sédiments en juin 2010. 109
Figure 25 : distribution granulométrie dans les carottes de sédiments SA-2010 et V-2010 dans la fraction < 2 mm. 110
Figure 26 : Profils de concentrations des principales espèces des sédiments des carottes SA-10 et V-10. 113
Figure 27 : Profils de concentrations en ETM dans les sédiments des carottes SA-10 et V-10. Les fonds géochimiques naturels (FGN, Tableau 7) sont aussi reportés. 113
Figure 28 : Profils de concentrations en Fe, Mn, As et Cr dans la fraction non carbonatée des sédiments des carottes SA-10 et V-10. 116
Figure 29 : Profils de Fe, Mn et As, Co, Cr, Ni, Pb et Zn extraits à l'ascorbate dans les sédiments des carottes SA-10 et V-10. 117
Figure 30 : Représentation schématique du cycle des ETM dans les sédiments de surface et pouvant expliquer l'enrichissement en ETM observé à l'IES. 118
Figure 31 : comparaison des profils de Hg et Pb de deux carottes de l'étang de Vaïne : V-10 et VN-10. 119
Figure 32 : localisation des sites d'échantillonnage des sédiments de surface (février 2008) 123
Figure 33 : distribution des concentrations en Al, Ca, COT et C/N dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface échantillonnées en février 2008. 124
Figure 34 : distribution des concentrations de Cr, Cu, Hg et Pb dans la fraction <63µm des sédiments de surface échantillonnées en février 2008. 124
Figure 35 : corrélation entre N_{tot} et COT et entre Al, Fe, Mg et K dans les sédiments de surface de l'ensemble des sites (n=28) 126
Figure 36 : Corrélations entre COT, Hg, Zn, Pb, Cr et Cu et Al dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface du Grand Etang. Les points grisés correspondent aux sites exclus de la régression et localisés à proximité de l'embouchure du chenal de Caronte. 128
Figure 37 : distribution des concentrations de Hg, Pb, Cu et Cr normalisées à Al dans les sédiments de surface 130

CHAPITRE IV

Figure 38 : localisation des sites d'études 137
Figure 39 : profils microélectrodes O_2 dans SA-10 et V-10. Les concentrations en oxygène dans la colonne d'eau sont aussi reportées (en % de saturation). La ligne horizontale en pointillé représente l'IES. 141
Figure 40 : profils de pH, Na, Ca, Mg, SO_4^{2-}, ΣH_2S, ΣCO_2, ΣPO_4, ΣNH_4, ΣNO_3, COD, Fe, Mn, As, Co, Cr et Ni dans les peepers sur le site SA-09, SA-10 et V-10. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment. 144
Figure 41 : Triplicats des profils de concentrations en Hg total et MeHg dans les peepers dans SA-09. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment. 144
Figure 42 : profils de Fe_{ASC}, Mn_{ASC}, $S_{ASC\text{-}norm}$, P_{ASC}, As_{ASC}, Co_{ASC}, Cr_{ASC} et Ni_{ASC}. Les proportions de As, Co, Cr et Ni totales extraites sont aussi présentées. 146
Figure 43 : profils de COT, N_{tot} et P_{tot} dans les sédiments des sites SA-09, SA-10 et V-10. 152
Figure 44 : Profils de concentration de Ca, Mg et SO_4 mesurées et calculées par la relation de Dittmar dans les peepers dans les sites SA-09, SA-10 et V-10. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment. L'échelle des abscisses est adaptée pour une meilleure visualisation. ... 152
Figure 45 : A) Profils de concentration de ΣNO_3, Mn, Fe, SO_4^{2-}, ΣH_2S, Co, Cr et Ni dans les peepers pour SA-10. La modélisation des valeurs expérimentales (rouge), les zones et les taux nets de réactions (vert) obtenues au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. B) Représentation schématique des zones et taux de production/consommation des espèces en phase dissoute obtenues à partir de

PROFILE. Les réactions impliquées dans ces processus sont reportées par leurs numéros présentés dans le Tableau 14 et l'épaisseur des formes est proportionnelle à la concentration de l'espèce le long du profil. 155
Figure 46 : A) Profils de concentration de ΣNO_3, Mn, Fe, SO_4^{2-}, ΣH_2S, As, Co, Cr et Ni dans les peepers pour V-10. La modélisation des valeurs expérimentales (rouge), les zones et les taux nets de réactions (vert) obtenues au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. B) Représentation schématique des zones et taux de production/consommation des espèces en phase dissoute obtenues à partir de PROFILE. Les réactions impliquées dans ces processus sont reportées par leurs numéros présentés dans le Tableau 14 et l'épaisseur des formes est proportionnelle à la concentration de l'espèce le long du profil. 159
Figure 47 : A) Profils de concentration de Mn, Fe, SO_4^{2-}, ΣH_2S, As, Co, Cr, Ni, Hg et MeHg dans les peepers pour SA-09. La modélisation des valeurs expérimentales (rouge), les zones et les taux nets de réactions (vert) obtenues au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. B) Représentation schématique des zones et taux de production/consommation des espèces en phase dissoute obtenues à partir de PROFILE. Les réactions impliquées dans ces processus sont reportées par leurs numéros présentés dans le Tableau 14 et l'épaisseur des formes est proportionnelle à la concentration de l'espèce le long du profil. 161
Figure 48 : profils de Hg_{tot}, MeHg et du rapport $MeHg/Hg_{tot}$ dans les sédiments de SA-09 168
Figure 49 : profil de O_2 et ΣH_2S selon différentes concentrations d'O_2 ou temps d'oxygénation de la colonne d'eau. La ligne horizontale pointillée représente l'IES. 175
Figure 50 : Evolution temporelle des concentrations en O_2, ΣPO_4, Fe, Mn, ΣNH_4, NO_3^- et NO_2^- en fonction du temps dans les 3 carottes incubées du site SA-10. Les ΣH_2S n'ont pas été détectés au cours de l'expérimentation. Les lignes verticales en pointillé représentent le changement des conditions d'oxygénation dans l'eau surnageante des carottes : entre 0 et 2.8 j, bullage avec 100% N_2 et entre 2.8 et 6.8j, bullage 50% air/50%N_2 et de 6.8 à 9.2j bullage 100% air. 177
Figure 51 : Profils SUSANE au niveau du site SA, en juillet (suboxique, O_2=7%) et aout (anoxique) 2009. 178

CHAPITRE V

Figure 52: localisation des sites de prélèvement des sédiments de surface. La zone grisée représente la surface où les organismes benthiques sont absents (données 2009 ; Gipreb, com. pers.). 189
Figure 53: Organigramme des protocoles d'échantillonnage et d'analyse et laboratoires impliqués. Les protocoles sont décrits dans le Chapitre II. 190
Figure 54: Illustration des trois tests génotoxiques. A) Visualisation au microscope à fluorescence d'une cellule intacte et lésée dans le test des comètes réalisée sur l'extrait EMS-pH6 le site VC. B) Visualisation d'un micronoyau dans une cellule au microscope dans le test des micronoyaux (source : Di Giorgio). C) Visualisation du développement de la souche Salmonella typhimurium sur un milieu de culture témoin (négatif) et après exposition à un agent mutagène présent dans l'inoculum de l'extrait EMS-pH4 du site VA (positif). 194
Figure 55: Concentrations totales en Cd, Hg et Pb dans les sédiments de surface dans le Grand Etang (barres blanches) et dans l'étang de Vaïne (barres grises) échantillonnés en septembre 2008 et juin 2010. La barre horizontale représente le FGN (Chapitre III). 198
Figure 56: Concentrations labiles de Cd, Cr et Pb dans les sédiments de surface prélevées en septembre 2008 (RN, VA, VC et RN) et juin 2010 (B1, B2, B3, B5, B7, B8, B9, 10, B11, B12 et B13) estimées par des extractions chimiques par EMS-pH4, EMS-pH6, EDTA et ascorbate. Les extractions EDTA ont été effectuées sur les 15 sites, les extraction EMS-pH4 et EMS-pH6 uniquement sur les sites prélevés en septembre 2008 et les extractions ascorbate uniquement sur les sites prélevés en juin 2010. 199
Figure 57: Concentrations en Fe, Ca, S et ETM dans les polychètes Nereis succinea prélevés dans le Grand Etang (barres blanches) et dans l'étang de Vaïne (barres grises). Les droites horizontales en pointillé représentent les valeurs minimales (vert) et maximales (rouge) reportées dans la littérature pour le polychète Nereis diversicolor. Lorsque les valeurs sortent de la gamme de l'échelle des ordonnées, la valeur est reportée en rouge sur la graphique. 201
Figure 58: Visualisation de métallothionéines (MTs) dans une cellule épithéliale du tube digestif d'un organisme prélevé dans le site VA par immunofluorescence (photo de gauche). Les métallothionéines ne sont pas observés dans les autres sites (exemple d'un organisme prélevé dans le site VN dans la photo de droite). 202
Figure 59: Activités génotoxiques moyennes ± un écart-type mesurées par le test des comètes sur des cœlomocytes prélevés dans des organismes (n=5) collectés sur les sites B9, B10 et B11. 204
Figure 60: Comparaison entre les concentrations en Cd, Cr, Pb et Zn extraites par EDTA et mesurées dans les Néréis succinea. 206

Figure 61: Image en transmission et cartographie élémentaire de la tête (6 images du haut) et du corps (6 images du bas) d'un polychètes Nereis succinea, obtenue auprès de P. Chaurand, L. De Jong-Moreau et X. Moreau. 208
Figure 62: Exemples de corrélations significatives et coefficients de corrélation de Pearson obtenus pour les concentrations totales en éléments dans les tissus des organismes Nereis succinea. Les points grisés sont exclus de la régression. 210
Figure 63: Comparaison des concentrations en Cd/S et Pb/Ca dans Nereis succinea avec les concentrations extraites par EDTA. 212
Figure 64: Comparaison entre les concentrations en Hg dans le sédiment total et dans les organismes. Les analyses de Hg dans les organismes des sites B3 et B12 n'ont pas été réalisées. 213
Figure 65: Spéciations moyennes (n=4) des ETM dissous dans les extraits EMSp-pH4 et EMS-pH6 utilisés pour le mutatest (pH=6) et pour les tests des micronoyaux et des comètes (pH=7.4). 216
Figure 66: Densité (gauche) et diversité spécifique (droite) de la macrofaune benthiques en juin 2010 (Gipreb, communication personnelle). Pour la densité, les bivalves, crustacés et polychètes sont distingués. 216
Figure 67: Evolution des conditions d'oxydo-réduction (Eh) dans les sédiments disposés dans les pots (en duplicat) pour l'expérimentation DGT. La flèche noire indique la date où les DGT ont été insérés dans les sédiments. Le point t=0 représente les conditions dans les sédiments dans leur milieu naturel. 221
Figure 68: Potentiel d'oxydo-réduction et concentrations en ΣH_2S, ΣPO_4, Fe, Mn, As, Co, Ni et Mo dans les eaux interstitielles in situ des sédiments lors du prélèvement et dans les eaux interstitielles des sédiments homogénéisés pour l'expérimentation des DGT après 16 jours d'équilibration. Pour les sédiments homogénéisés des sites B1, B3, B8, B9, B10 et B11, les concentrations reportées correspondent à la moyenne (la barre d'erreur représente ± 1 écart-type) des 5 pots préparés. Les potentiels d'oxydo-réduction de SO_4^{2-}/HS^- et $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ sont reportés (Jorgensen, 2006). 222
Figure 69: Concentrations en Fe, Mn, Co et Ni dans les eaux interstitielles calculées à partir de la masse d'ETM accumulées dans les DGT au bout de 24h de déploiement ($C_{DGT-24h}$) et mesurées après extraction par centrifugation (C_{EI}). Rq : pour chaque paramètre est reporté sur une échelle spécifique. 226
Figure 70: Concentrations en As dans les eaux interstitielles calculées à partir de la quantité de As présente dans la couche des DGT contenant la résine (C_{DGT}) et mesurées après extraction par centrifugation (C_{EI}). 226
Figure 71: Evolution des masses de Fe, Mn et Ni accumulées dans la résine (graphiques du haut) et des flux à la DGT (graphiques du bas) au cours du temps de déploiement. 227
Figure 72: Description des compartiments et des interactions entre eux dans le mode consécutif du modèle DGT-PROFS (d'après Ciffroy et al., 2011). 228
Figure 73: Exemples de modélisation des cinétiques d'accumulation de Mn et Ni dans les résines du site B9 obtenues par DGT-PROFS avec les concentrations sorbées dans le sédiments fixée à partir des extractions ascorbate. La courbe pleine noire représente la moyenne sur 1000 simulations et les courbes en pointillé représentent l'intervalle de 90% autour de la moyenne. La courbe rouge en pointillé représente la modélisation pour un cas diffusif uniquement (pas d'ETM mobilisable depuis la phase particulaire). 229
Figure 74: représentation des fractions labiles moyennes de Mn et Ni estimées par les différents protocoles d'extraction chimiques (EMS-pH4, EMS-pH6, EDTA, ascorbate) et par la technique des DGT. 231

ANNEXES

Figure 75: Distribution des principaux constituants dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface. 253
Figure 76: Distribution des ETM dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface. 254
Figure 77: Distribution des ETM normalisés à Al dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface. 255
Figure 78: profils de pH et Eh dans les sédiments des sites SA et V en juin 2010 (SA-10 et V-10). 262
Figure 79: profils des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau au niveau du site SA en juillet 2009, en aout 2009 (SA-09) et en juin 2010 (SA-10) et au niveau du site V en juin 2010. 263
Figure 80: spéciation des éléments majeurs dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10. La droite horizontale en pointillé représente l'IES. 277
Figure 81: spéciation de Fe, Mn et des éléments traces dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10. La droite horizontale en pointillé représente l'IES. 278
Figure 82: Spéciation de Hg et MeHg dans les peepers du site SA-09. La droite horizontale en pointillé représente l'IES. 278
Figure 83: Indices de saturation des éléments majeurs dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10. 280
Figure 84: Indices de saturation des éléments traces dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10 281

Figure 85: Profils de concentration de ΣCO_2, ΣNH_4, ΣPO_4 dans les peepers au niveau des sites SA-09, SA-10 et V-10. Le fit des valeurs expérimentales, les zones et les taux nets de réactions obtenus par modélisation inverse au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment 283
Figure 86: Profils de concentration de Ca, Mg et SO_4^{2-} corrigés des variations de salinité dans les peepers au niveau des sites SA-09, SA-10 et V-10. Le fit des valeurs expérimentales, les zones et les taux nets de réactions obtenus par modélisation inverse au moyen du code PROFILE sont aussi reportées 284

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte général

1.1. Les milieux aquatiques côtiers : des milieux riches et vulnérables

Les **milieux aquatiques côtiers**, à l'interface entre les eaux continentales et les océans, comprennent différents systèmes : estuaires, deltas, lagunes, marais, plages, dunes et récifs. Ces systèmes sont parmi les plus riches de la planète en terme de productivité, d'habitat et de biodiversité. Parallèlement, les zones côtières sont très peuplées (50% de la population mondiale vit à moins de 200 km de la mer ; Creel, 2003), fortement industrialisées et urbanisées et elles concentrent de nombreuses activités socioéconomiques (pêche, tourisme, activités nautiques et balnéaires, …). Les zones côtières sont donc des zones aux enjeux écologiques, démographiques et socioéconomiques très importants.

Le développement des activités humaines sur les littoraux s'est accompagné par le rejet de nombreuses substances chimiques qui ont eu pour conséquence de fortement altérer la qualité chimique des milieux aquatiques. Les principales problématiques associées à ces rejets sont l'**eutrophisation** (apports excessifs de nutriments) et la **contamination** (apports de substances chimiques potentiellement toxiques). Elles ont pour conséquence de générer des risques sanitaires et écologiques, de contraindre les activités de pêches (interdiction, diminution de la productivité, de la biomasse,) et de loisirs (insalubrité, mauvaises odeurs, …), de nuire à l'image de certaines zones et ainsi, de limiter le développement économique de ces activités.

La prise de conscience ces dernières décennies des problèmes liées à la présence de substances chimiques en milieu marin et côtier a entrainé la mise en place de lois pour limiter leurs rejets et préserver ces milieux. Les principales **réglementations** concernant les milieux aquatiques méditerranéens sont :

- la convention de Barcelone sur la protection de l'environnement marin et des régions côtières méditerranéennes adoptée en 1976 et son programme pour l'estimation et le contrôle de la pollution marine dans les régions méditerranéennes (MED POL)

- le protocole pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution provenant des sources et les activités continentales (protocole LBS). Amendé en 1996, il inclut une liste de composés (dont Hg, Cd et Pb) pour lesquels des programmes de mesures doivent être préparés.

- la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE). Elle fixe des objectifs de bon état écologique des milieux aquatiques d'ici 2015. Elle fixe une liste de substances prioritaires (dont Hg, Cd, Pb et Ni) dont les rejets doivent être stoppés.

- La Directive Stratégie Marine (2008/56/CE) qui fixe des objectifs de bon état écologique des milieux aquatiques marins d'ici 2020.

Ces lois se sont notamment traduites par la mise en place de station de traitement des effluents industriels ou urbains ou de système d'épuration des fumées, par la gestion contrôlée des déchets, mais aussi par l'interdiction ou l'encadrement de l'utilisation de certaines substances ou encore par la mise en place de procédés industriels plus propres. De plus ces programmes prévoient d'assurer lorsque c'est possible la restauration des zones dégradées.

Bien que la mise en place de ces mesures a permis d'améliorer incontestablement la qualité écologique globale des milieux aquatiques ces dernières décennies, la plupart des zones côtières situées à proximité de grands centres urbains ou industriels restent aujourd'hui fortement dégradées (PNUE/PAM, 2009). C'est particulièrement le cas dans des zones côtières fortement industrialisées qui ont subit pendant plusieurs décennies d'importants rejets en contaminants. Un des facteurs souvent mis en cause dans la persistance de la dégradation de ces milieux est le rôle joué par les **sédiments** qui accumulent au cours du temps les contaminants et peuvent, dans certaines conditions, constituer aujourd'hui une source importante en contaminants pour la colonne d'eau (Angelidis, 2005) ou les organismes biologiques (Rainbow, 2002).

1.2. Les éléments traces métalliques

Parmi les contaminants pouvant générer des problèmes de toxicité, les **éléments traces métalliques** (ETM) sont les éléments les plus ubiquistes et les plus persistants dans l'environnement, mais aussi les plus étudiés. Ils regroupent les métaux (ex : Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) et les métalloïdes (ex : As)[1]. Ils se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement, issus de l'altération physique et chimique des roches et des apports anthropiques. Les sources naturelles incluent la dissolution des roches mères et les apports atmosphériques et fluviatiles. Les sources anthropiques sont très nombreuses mais les principales sont l'agriculture (engrais, lisiers, pesticides), la métallurgie (mines, fonderies), la production d'énergie (essence plombée, fabriques de batteries, usines électriques), la microélectronique et les boues de station d'épuration (Adriano, 2001).

La plupart de ces ETM sont indispensables à la vie et sont considérés comme des micronutriments. Des concentrations trop faibles entraînent des troubles dans le développement des plantes, des microorganismes ou pour la santé animale et humaine. A l'opposé, ils peuvent poser des problèmes de toxicité lorsqu'ils sont présents en trop fortes concentrations. D'autres éléments ne sont pas essentiels à la vie (Hg et Pb) et leur présence dans un milieu, même en très faible quantité, génère un risque de toxicité.

[1] Par définition, As ne fait pas parti des éléments traces métalliques mais par soucis de concision sera intégré dans le terme ETM dans la suite du manuscrit.

1.3. Les sédiments contaminés : une source d'ETM pour les milieux aquatiques côtiers ?

La Figure 1 représente le cycle simplifié des ETM en milieu aquatique côtier. Les milieux côtiers reçoivent une partie importante des ETM rejetés dans l'environnement par des apports directs (urbains et industriels) ou indirects (dépôt sec ou humide, lessivage des sols) se produisant dans la zone côtière ou dans les bassins versants sur les continents. Le devenir des ETM dans ces milieux est étroitement lié à leur distribution entre la phase dissoute et la phase solide qui est fonction des conditions physicochimiques (ex : pH, salinité) et la composition géochimique de la phase dissoute (nature et concentrations en ligands inorganique ou organiques) et de la phase solide (granulométrie, minéralogie, teneurs en matières organiques).

Dans la colonne d'eau, cette distribution est généralement largement en faveur de la phase solide qui présente des concentrations qui sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux concentrations dans la phase dissoute (Luoma et Rainbow, 2008). Bien qu'une partie des matières en suspension puisse être exportée vers l'océan, la majeure partie sédimente dans la zone côtière et les ETM qui y sont associés se retrouvent intégrés aux sédiments côtiers. Les proportions solide/liquide étant bien plus importantes dans le sédiment que dans la colonne d'eau, les sédiments constituent généralement le plus grand réservoir d'ETM dans les systèmes aquatiques.

Dans les zones côtières fortement industrialisées, les sédiments accumulent de fortes quantités d'ETM qui vont pouvoir être préservées au cours du temps. Ainsi, plusieurs décennies après leurs rejets, les ETM stockés dans les sédiments peuvent aujourd'hui encore participer à la dégradation des écosystèmes et de la qualité des eaux. Le transfert des ETM depuis les sédiments vers la colonne d'eau et/ou vers les organismes biologiques va dépendre de nombreux mécanismes physiques, chimiques et biologiques tels que l'adsorption/désorption, la (co)précipitation/(co)dissolution, la dégradation de la matière organique, la diffusion dans les eaux interstitielles et l'absorption par les organismes biologiques (Figure 1).

Ces mécanismes sont complexes, interagissent entre eux et varient fortement dans l'espace et le temps. La bonne compréhension de ces mécanismes est aujourd'hui nécessaire afin d'orienter au mieux les décisions politiques pour la préservation/restauration et les aménagements des zones côtières. C'est dans ce contexte général que s'intègre ce travail de thèse.

Ces mécanismes sont décrits brièvement dans les paragraphes qui suivent et les principales questions qui demeurent concernant la compréhension de leurs influences sur le transfert des ETM depuis les sédiments vers la colonne d'eau et/ou les organismes sont énoncées.

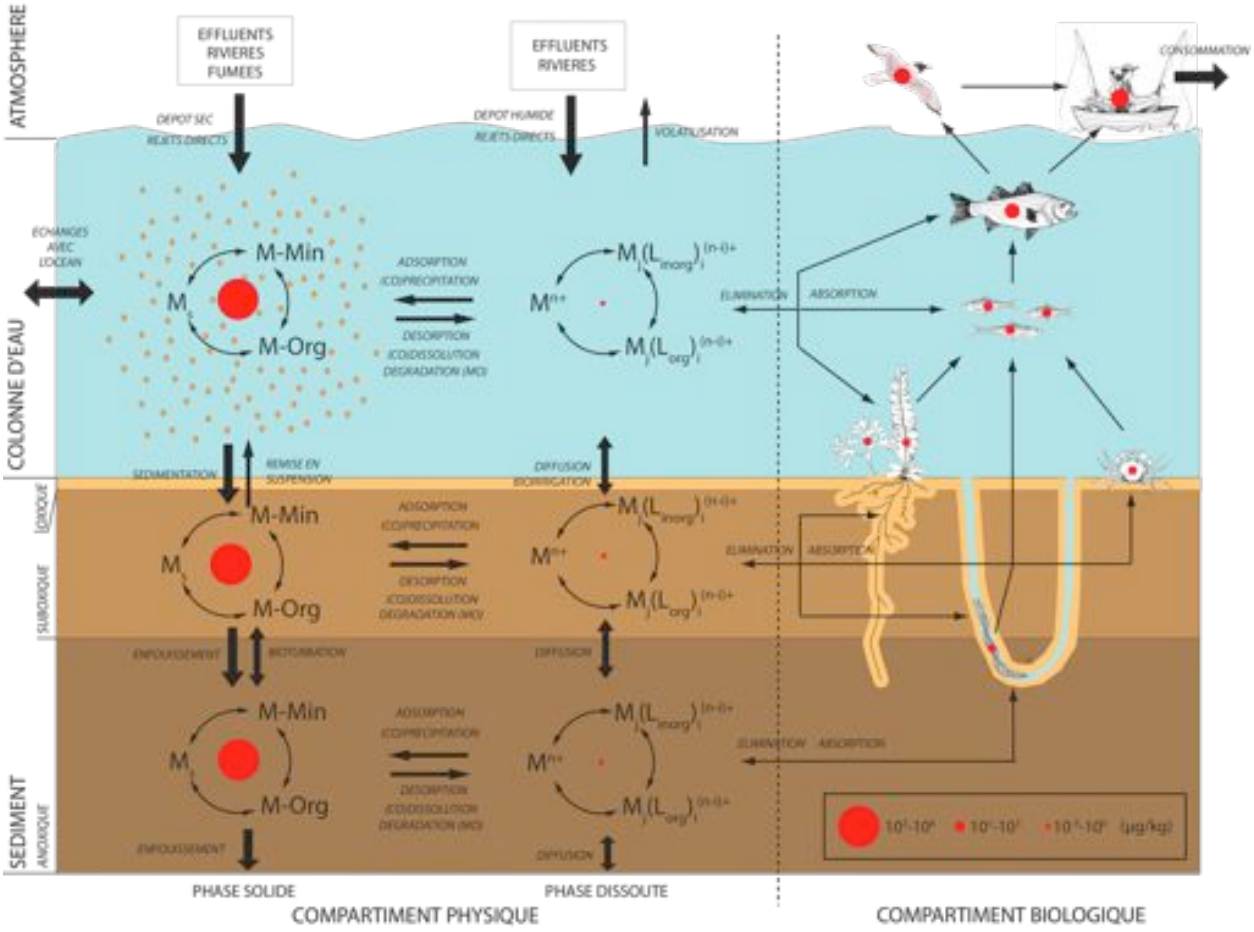


Figure 1 : Cycle simplifié des ETM dans les milieux aquatiques côtiers. Deux compartiments sont distingués : le compartiment physique solide (matière en suspension, particules du sédiment) et dissous (colonne d'eau et eau interstitielle) et le compartiment biologique (organismes benthiques, necton, avifaune et humain). Les cercles rouges représentent les concentrations des ETM dans les différents compartiments (en µg.kg^{-1} de masse sèche de particules ou d'organismes pour le compartiment solide et biologique respectivement et en µg.kg^{-1} de phase dissoute pour le compartiment dissous). M représente un ETM ; Ms, M-Min et M-Org représentent les ETM sous forme solide ou associés à une phase minérale ou organique en phase particulaire respectivement ; M^{n+}, $M_j(L_{org})_i^{(n-i)+}$ et $M_j(L_{inorg})_i^{(n-i)+}$ représentent les ETM libres ou complexés à un ligand organique ou inorganique en solution respectivement.

2. Processus diagénétiques et cycle des ETM dans les sédiments

Une fois intégrés dans les sédiments, les différents processus qui contrôlent la mobilité des ETM découlent de la diagénèse précoce.

2.1. La diagénèse précoce

La diagénèse précoce regroupe l'ensemble des transformations que subit un sédiment et les éléments qui le composent, au cours des premières étapes de son enfouissement (Berner, 1980). Elle regroupe des réactions chimiques (ex : complexation, adsorption, précipitation), des processus physiques (ex : diffusion, advection, mélange) et des processus biologiques (ex : activité microbienne).

Les principales réactions biogéochimiques de la diagénèse précoce qui contrôlent la distribution des ETM entre la phase dissoute et la phase solide des sédiments peuvent être regroupées en 3 types (ex : Canavan et al., 2006):

(i) Les **réactions d'oxydo-réduction primaires** qui correspondent aux réactions de minéralisation de la matière organique (MO). Dans ces réactions, la MO particulaire est le donneur d'électrons (réducteur) et une série de composés vont jouer le rôle d'accepteurs d'électrons (oxydants) suivant un ordre correspondant à leur production décroissante en énergie libre : O_2, NO_3^-, oxy-hydroxydes de Mn (MnO_2), oxy-hydroxydes de Fe ($Fe(OH)_3$), SO_4^{2-} et H_2O (Froelich et al., 1979 ; Canfield et al., 1993). Les équations des principales réactions de minéralisation de la MO (respiration aérobie, dénitrification, réduction de MnO_2, $Fe(OH)_3$ et SO_4^{2-} et méthanogenèse) sont reportées par ordre décroissant de réactivité dans la Figure 2.
Ces réactions de transfert d'électrons généralement lentes sont largement catalysées par les micro-organismes hétérotrophes vivant dans le sédiment, qui utilisent la MO comme source de carbone et d'énergie (Berner, 1980, Henrichs, 1992).

(ii) Les **réactions d'oxydo-réduction secondaires** qui regroupent l'ensemble des réactions pouvant se produire entre les différents produits des réactions d'oxydo-réduction primaires. Parmi ces nombreuses réactions les plus importantes sont l'oxydation des espèces réduites Fe^{2+} ou Mn^{2+} par O_2, l'oxydation de Fe^{2+} et H_2S par MnO_2 ou l'oxydation de H_2S par $Fe(OH)_3$.

(iii) Les **réactions de précipitations** (non redox). L'augmentation des concentrations en espèces dissoutes (ex : HCO_3^- et de H_2S) résultant des réactions d'oxydo-réduction primaires ou secondaires favorise la précipitation d'espèces minérales carbonatées ($CaCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$) ou sulfurées (FeS ou FeS_2) dans les sédiments. Ces réactions entraînent l'accumulation de ces espèces minérales dans la phase solide et la consommation d'espèces dissoutes (Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} ou H_2S) dans les eaux interstitielles.

2.2. Profils diagénétiques

La MO est donc le moteur des processus réactifs mis en jeu durant la diagénèse précoce. La consommation séquentielle des oxydants pour sa minéralisation ou par les différents réducteurs libérés dans le milieu entraîne une zonation verticale des réactions d'oxydo-réduction primaires et secondaires qui correspond à une diminution avec la profondeur de leur production en énergie libre et du potentiel d'oxydo-réduction (Schulz, 2006). La Figure 2 schématise les profils typiques que l'on peut observer dans la phase solide et les eaux interstitielles des sédiments sous l'action des réactions diagénétiques : diminution des concentrations d'O_2 puis de NO_3^- dans les premiers niveaux ; production de Mn^{2+} et Fe^{2+} plus en profondeur ; diminution des concentrations en SO_4^{2-} accompagnée par la production de HS^- ; et enfin libération de CH_4. Les gradients de concentrations dans les eaux interstitielles qui en découlent entraînent la migration

verticale de ces espèces par diffusion et facilitent les réactions d'oxydo-réduction secondaires. Par exemple, Mn^{2+} qui diffuse vers le haut depuis sa zone de production dans les eaux interstitielles est consommé par O_2 (et/ou NO_3^-) et s'accumule dans la phase solide sous forme de MnO_2 (Figure 2). De même, la production de Fe^{2+} et HS^- plus en profondeur dans les eaux interstitielles favorise la réaction de précipitation de FeS et son accumulation dans la phase solide. Une autre caractéristique typique des processus diagénétiques dans un sédiment est la diminution des concentrations en MO dans la phase solide avec la profondeur en lien avec sa minéralisation au cours de son enfouissement (Figure 2). Bien que non représentée dans la figure, cette dégradation s'accompagne aussi par la libération dans les eaux interstitielles des principaux constituants de la MO, à savoir C (HCO_3^-), N (NH_4^+) et P (PO_4), mais aussi de carbone organique dissous (COD), dont les concentrations augmentent généralement avec la profondeur.

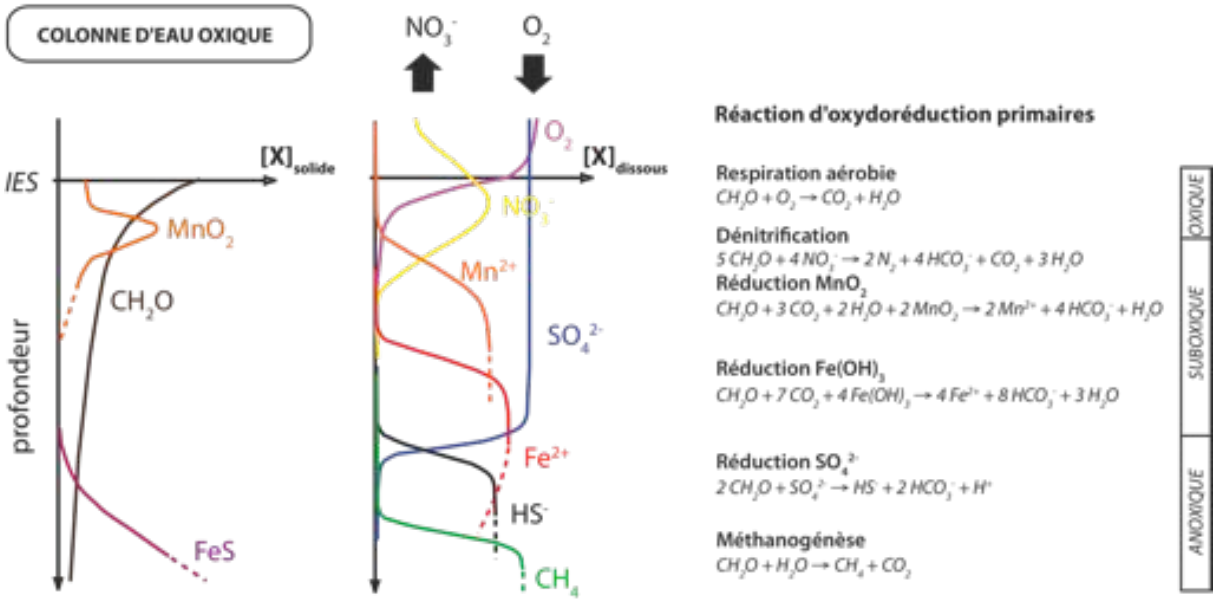


Figure 2 : Exemples de profils diagénétiques théoriques rencontrés dans les sédiments et les eaux interstitielles des sédiments pour une colonne d'eau oxique. Les réactions d'oxydo-réduction primaires sont également reportées. CH_2O représente la matière organique. Les flèches indiquent les flux diffusifs à l'interface eau/sédiment (IES).

A partir de ces profils, le sédiment est communément découpé en trois zones organisées verticalement (Figure 2) :

(i) une zone oxique superficielle où l'oxygène est présent,

(ii) une zone suboxique en dessous où l'oxygène moléculaire et les sulfures sont absents.

(iii) une zone anoxique, plus en profondeur où les sulfures sont présents.

En milieu côtier productif, cette séquence s'étend généralement sur les premiers centimètres des sédiments de surface (Schulz, 2006). Cependant, l'organisation verticale de ces profils est aussi dépendante de nombreux phénomènes tels que les apports et la réactivité de la MO, les

taux d'enfouissement, les populations bactériennes, la disponibilité des oxydants et l'activité benthique. Cette séquence n'est pas non plus exclusive et il existe des chevauchements considérables entre les différents processus d'oxydo-réduction et certaines de ces réactions peuvent avoir lieu au même niveau dans les sédiments (ex : certain sulfato-réducteurs peuvent se développer avec Fe(III) comme accepteur d'électron ; Canfield et al., 1993). De plus cette zonation n'est pas unidimensionnelle comme cela est généralement décrit, mais constitue plutôt une mosaïque de microenvironnements avec différentes conditions d'oxydo-réduction et différentes populations bactériennes (Boudreau et Jorgensen, 2001).

Ainsi, la distribution verticale des principales réactions diagénétiques varie dans l'espace et le temps. Si ces dernières décennies des avancées considérables ont pu être faites concernant la connaissance de ces processus diagénétiques, leurs influences sur la mobilité des ETM dans les sédiments reste encore peu comprise.

2.3. Influence sur la mobilité des ETM

La mobilité des ETM est directement dépendante de leur distribution entre la phase solide (immobile) et la phase dissoute (mobile). Cette distribution solide/liquide est intimement couplée aux réactions biogéochimiques des sédiments, aux conditions physicochimiques dans les eaux interstitielles, à la composition chimique de la phase dissoute et solide (tous ces facteurs étant contrôlés par la diagénèse précoce), mais dépend aussi des propriétés chimiques intrinsèques des ETM (degré d'oxydation, solubilité, affinité pour d'autres éléments).

Liens avec les cycles d'oxydo-réduction de Fe, Mn et S : Les principales réactions qui gouvernent la distribution des ETM entre la phase solide et la phase dissoute sont tout d'abord celles appartenant aux cycles d'oxydo-réduction de Fe, Mn et S pour lesquels les ETM présentent une forte affinité (Luoma et Rainbow, 2008). Dans la couche oxique des sédiments, les ETM sont essentiellement associés à la phase solide par adsorption et/ou co-précipitation avec les oxy-hydroxydes de Fe et Mn et leur mobilité est généralement faible. Dans la zone suboxique, la réduction des oxy-hydroxydes de Mn et Fe entraîne la libération dans l'eau interstitielle des ETM qui y étaient associés et entraîne donc une forte augmentation de leur mobilité. Dans les sédiments anoxiques, la réduction des sulfates entraîne la production de sulfures pour lesquels la plupart des ETM ont une forte affinité (ex : Huerta-Diaz et al., 1998). Les ETM sont soit directement précipités sous forme de sulfures métalliques soit adsorbés sur FeS puis inclus dans la pyrite (Morse et Luther, 1999). Du fait de ces réactions, la mobilité des ETM dans la couche anoxique est généralement très faible. Le Cr est un cas particulier car il ne présente pas d'affinité pour les sulfures (ex : Huerta-Diaz et Morse, 1992) et peut être donc relativement mobile dans les sédiments anoxiques.

Liens avec la MO : La MO qui présente de nombreux sites de surface joue aussi un rôle important sur la mobilité des ETM par des processus d'adsorption (Fairbrother et al., 2007). Elle est peu influencée par les processus d'oxydo-réduction et présente une capacité de piégeage de surface relativement constante avec la profondeur. Cependant, au cours de sa minéralisation, les ETM initialement piégés sur la phase solide par association avec la MO peuvent être libérés dans les eaux interstitielles.

Liens avec les conditions du milieu (spéciation en phase dissoute) : La mobilité des ETM est aussi fortement influencée par les conditions physicochimiques (Eh, pH) et la composition chimique des eaux interstitielles.
La plupart des ETM présentent plusieurs degrés d'oxydation qui évoluent avec les conditions d'oxydo-réduction. Selon leur degré d'oxydation, les propriétés physicochimiques des ETM peuvent changer et influencer leur mobilité et leur toxicité. Par exemple, en conditions oxydantes, Cr est essentiellement présent sous forme de Cr(VI) qui est plus mobile/soluble et plus toxique que le Cr(III) présent en milieu réduit. Inversement, en conditions anoxiques, As se trouve sous forme de As(III) qui est plus mobile/soluble et plus toxique que la forme As(V) présente en conditions plus oxydantes. La diminution des potentiels d'oxydo-réduction avec la profondeur favorise donc la prédominance des formes réduites des ETM en profondeur. Notons cependant, que certains mécanismes pourraient aussi favoriser l'oxydation des ETM en milieu réduit (ex : oxydation de Cr(III) en Cr(VI) par MnO_2, Nakayama al., 1981; Shaw et al., 1990).
La plupart des réactions diagénétiques se traduisent par la libération d'ions H^+ en solution et induisent généralement une diminution de pH dans les sédiments. Cette diminution de pH a pour effet de modifier les charges de surfaces de la phase particulaire et la spéciation des ETM en solution. Ceci se traduit généralement par une désorption des ETM et une augmentation de leur mobilité. Notons cependant que pour les oxyanions (ex : As, Cr) ces processus sont inversés.
La composition chimique des eaux interstitielles influence aussi fortement la mobilité des ETM. La complexation des ETM avec des ligands inorganiques ou organiques dissous (produits de la minéralisation de la MO et des réactions d'oxydo-réduction secondaires) favorise la mise et le maintien en solution des ETM, et participe ainsi à l'augmentation de leur mobilité dans les sédiments.

Ainsi la mobilité des ETM dans les sédiments dépend de nombreux processus biogéochimiques qui peuvent entrer en synergie ou en compétition et favoriser cette mobilité dans certaines zones des sédiments tout en la réduisant dans d'autres. L'identification de ces principaux processus est d'autant plus importante que cette mobilité peut conditionner la capacité d'un

ETM à être absorbé par un organisme vivant ou à migrer depuis les sédiments vers la colonne d'eau.

2.4. Les flux diffusifs à l'interface eau/sédiment

La production ou consommation d'espèces chimiques dans les eaux interstitielles des premiers centimètres des sédiments induit des gradients de concentrations de part et d'autre de l'interface eau/sédiment (IES) et se traduit par la migration de ces espèces entre les sédiments et la colonne d'eau par diffusion.

Par exemple, dans la Figure 2 les gradients de concentrations de O_2 et NO_3^- indiquent une diffusion de O_2 depuis la colonne d'eau vers les sédiments et une diffusion de NO_3^- depuis les sédiments vers la colonne d'eau. De la même manière, la remobilisation d'ETM dans les premiers centimètres sous l'IES peut se traduire par leur diffusion vers la colonne d'eau. Dans un tel cas, les sédiments peuvent alors constituer une source en ETM pour la colonne d'eau, libérant ainsi les ETM ayant été déposé par le passé.

La question est de savoir si ces flux sont significatifs à l'échelle locale ou globale et s'ils peuvent participer à la dégradation de la qualité des eaux et représenter un risque pour l'écosystème aquatique. En effet, plusieurs études ont déjà montré que dans des zones côtières avec des sédiments contaminés, les flux en ETM pouvaient constituer une source majeure d'ETM pour la colonne d'eau (Warnken et al., 2001 ; Point et al., 2007). Dans la baie de San Francisco par exemple, ces flux ont pu atteindre des valeurs plus d'un ordre de grandeur supérieures aux apports fluviaux (cas de Pb, Rivera-Duarte et Flegal, 1994).

Cependant, le sens et l'intensité de ces flux sont fortement variables dans l'espace et le temps en lien avec la mobilité des ETM dans les sédiments, l'activité benthique (bioturbation et bioirrigation) et les conditions physicochimiques dans la colonne d'eau. Un paramètre très important en milieu côtier et dont l'influence nécessite une meilleure caractérisation est l'état d'oxygénation de la colonne d'eau, avec notamment l'apparition d'épisodes d'hypoxie ou d'anoxie.

2.5. Cas des conditions hypoxiques ou anoxiques dans la colonne d'eau

Les apports excessifs de nutriments en milieu côtier ont induit une augmentation ces dernières décennies du nombre et de la durée des épisodes hypoxiques (O_2 < 2 $mg.l^{-1}$ < 64 µM) ou anoxiques (O_2 = 0 µM ; présence de H_2S), saisonniers ou permanents dans la colonne d'eau (Diaz et Rosenberg, 2008). Ces épisodes influencent fortement les réactions diagénétiques (ex : Middelburg et Levin, 2009) et donc la mobilité des ETM dans les sédiments (ex : Angelidis, 2005).

En effet, la présence de conditions hypoxiques ou anoxiques dans la colonne d'eau entraîne la disparition des premiers oxydants de la séquence (O_2 puis NO_3^-) et des réactions les impliquant,

la disparition de la zone oxique des sédiments et induit la migration vers le haut des profils diagénétiques dans les eaux interstitielles (Figure 3). De la même manière, la localisation des processus réactifs de remobilisation (ex : dissolution des oxy-hydroxydes de Fe et Mn) ou de piégeage (ex : précipitation en association avec les sulfures) des ETM migrent vers l'interface entrainant de fortes variations dans l'intensité et les flux d'ETM à l'IES (ex : flux entrant de NO_3^- et sortant de Mn^{2+} dans l'exemple de la Figure 3). Parallèlement, ces dernières peuvent s'accompagner par la mort des organismes benthiques qui jouaient un rôle important dans le brassage des premiers centimètres des sédiments.

L'influence de l'apparition d'épisode d'anoxie sur les processus contrôlant la mobilité des ETM dans les sédiments en zone côtière est très complexe (Morse et Eldridge, 2007) et sa compréhension reste un enjeu scientifique majeur pour ces milieux.

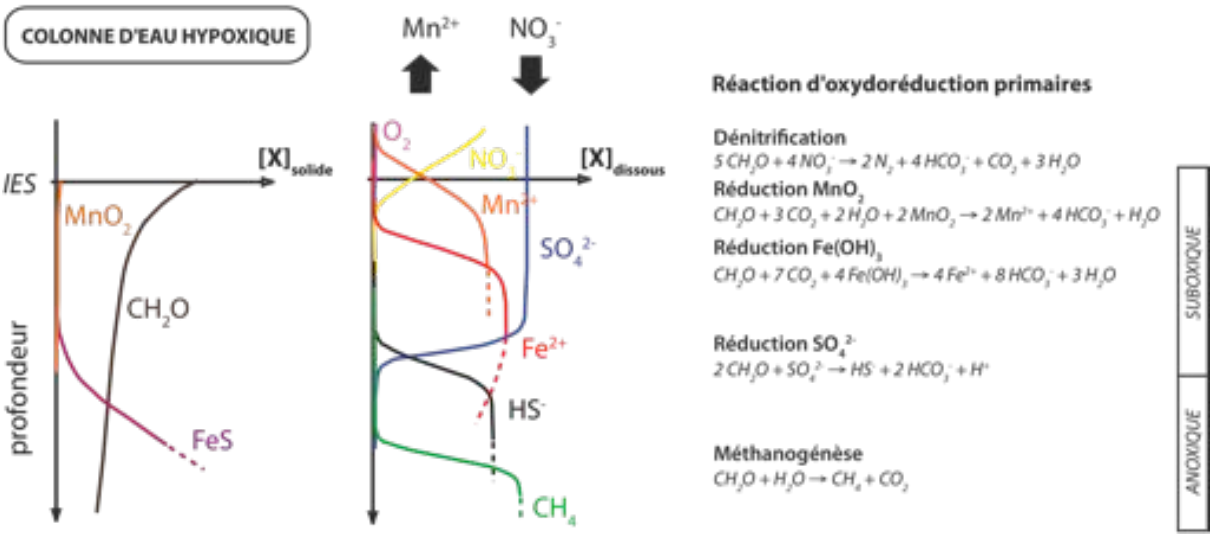


Figure 3 : Exemples de profils diagénétiques théoriques rencontrés dans les sédiments et les eaux interstitielles des sédiments pour une colonne d'eau hypoxique. Les réactions d'oxydo-réduction primaires sont également reportées. Les flèches indiquent les flux diffusifs à l'interface eau/sédiment (IES).

3. Biodisponibilité et écotoxicité des ETM dans les sédiments pour les organismes benthiques

Si les sédiments sont le réceptacle majeur des ETM dans les environnements aquatiques ils sont aussi un habitat écologique majeur colonisé par diverses communautés de micro- et macro-organismes. Du fait de leur présence sur ou dans les sédiments, ces organismes benthiques sont particulièrement exposés aux contaminants et constituent un point d'entrée important pour les ETM dans le réseau trophique.

Cependant le lien entre la concentration en ETM dans un sédiment et les ETM potentiellement bioaccumulables par les organismes benthiques d'une part et le lien entre les ETM bioaccumulés et leur toxicité n'est pas direct (Tessier et Campbell, 1987 ; Amiard-Triquet et Amiard, 2008).

Ceci est due à deux principaux facteurs : (i) des facteurs géochimiques conditionnant la spéciation et la fraction potentiellement biodisponible des ETM dans les sédiments et (ii) des facteurs biologiques conditionnant la voie d'exposition, la biodisponibilité, les processus d'assimilation et d'excrétion et les mécanismes de tolérance et/ou de détoxication. La forme géochimique d'un ETM dans les eaux interstitielles et les sédiments, aussi bien que l'écophysiologie et les traits biologiques des organismes conditionnent la biodisponibilité des ETM en déterminant à quelle nature et à quelle concentration d'ETM une espèce est exposée. La capacité de l'organisme à inhiber la toxicité ou à réguler les flux entrant/sortant des ETM conditionnera le risque de toxicité.

La détermination de la biodisponibilité et de la toxicité potentielle des ETM implique donc dans un premier temps de caractériser les facteurs géochimiques et biologiques contrôlant cette biodisponibilité.

3.1. Facteur géochimiques conditionnant la biodisponibilité

Les formes chimiques (spéciation) sous lesquelles se trouve un ETM dans les sédiments sont nombreuses. Sous forme dissoute dans les eaux interstitielles ils peuvent être libres ou complexés avec des ligands organiques ou inorganiques. En phase solide, ils peuvent être adsorbés à la surface des particules, associés à la phase carbonatée, aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn, à la MO, aux sulfures ou intégrés dans la matrice minérale des particules (Luoma, 1989). D'un point de vue purement géochimique, c'est cette spéciation qui conditionne la labilité d'un ETM et donc potentiellement sa biodisponibilité et sa capacité à être transféré vers un organisme benthique. La fraction biodisponible correspond généralement aux formes les plus labiles dans la phase dissoute (ETM libres, complexes labiles) et la phase solide (ETM faiblement adsorbés ou mobilisable dans les conditions du milieu ou le tube digestif d'un organisme). Au contraire les fractions des ETM fortement complexées à la MO organique dissoute ou fortement associées à la phase particulaire (ex : inclus dans la phase minérale) sont généralement considérées comme peu biodisponibles.

Les ETM libres ou sous forme de complexes labiles dissous dans les eaux interstitielles peuvent être analysés directement par des méthodes analytiques spécifiques (ex : voltamétrie) ou estimée à partir des concentrations totales dissoutes et des codes de spéciations géochimiques. Cependant, la spéciation des ETM dans les eaux interstitielles est fortement conditionnée par les conditions du milieu que les organismes benthiques peuvent eux-mêmes fortement modifier. Ceci peut entraîner des écarts importants entre la spéciation mesurée dans les eaux interstitielles et la spéciation des ETM en contact avec les organismes. Ce contact est par ailleurs fortement variable selon les espèces (voir plus loin). De plus, les ETM dissous sont généralement en équilibre avec la phase solide réactive qui présente un stock d'ETM beaucoup plus important

et donne une meilleure appréciation du réservoir d'ETM potentiellement biodisponible dans les sédiments.

Les techniques les plus communément utilisées pour estimer la fraction potentiellement biodisponible des ETM dans les sédiments sont les extractions chimiques. Ces techniques sont relativement faciles à mettre en œuvre. Elles permettent de sélectionner les fractions labiles des ETM biodisponibles et d'exclure les fractions peu labiles. Parmi les nombreux protocoles développés, les plus utilisés sont sans doute l'extraction à l'acide faiblement concentré (1N ou 0.5N HCl ou HNO_3 ; ex : Luoma et Bryan, 1982), la technique des AVS (Acid Volatile Sulfide, ex : Di Toro et al., 1990), l'EDTA (ex : Weimin et al., 1992), des extractants reproduisant les processus physiologique tels que l'utilisation de sucs gastriques (Mayer, et al., 1996) ou des solutions ajustées à des pH physiologiques (Amiard et al., 2007). Cependant, les principales limites de ces techniques sont que les extractants sont généralement peu sélectifs et les résultats sont très variables selon la technique utilisée (Luoma, 1989).

Une méthode plus récente et prometteuse est la technique des DGT (Diffusive Gradient in Thin-films ; Davison et Zhang, 1994 ; Harper et al., 1998; Zhang and Davison, 2000). Contrairement aux techniques d'extraction chimique, la technique des DGT est une technique de mesure in situ basée sur le contrôle des flux d'ETM vers une résine chélatante inclus dans un support inséré dans le sédiment. La résine chélatante de la DGT se comporte comme un puits en ETM pendant la période de déploiement ce qui induit un flux diffusif des ETM depuis le milieu extérieur vers la DGT. La masse d'ETM accumulée sur la résine au cours du temps est dépendante de la labilité des ETM dans les sédiments qui correspond aux ETM libres ou labiles dans les eaux interstitielles et à la fraction échangeable associée aux particules. Si cette technique est relativement bien opérationnelle dans la colonne d'eau (Zhang et Davison, 2000) elle est encore en cours de développement pour son application dans les sédiments. En effet, l'interprétation des données dans les sédiments sont relativement complexes et nécessite des modèles qui sont encore en cours de développement (Harper et al., 2000; Sochaczewski et al., 2007 ; Ciffroy et al., 2011).

Les méthodes géochimiques d'estimation de la fraction biodisponible dans les sédiments sont relativement nombreuses mais aucune à ce jour ne s'est montrée universellement applicable. Il est généralement conseillé d'utiliser plusieurs techniques en parallèle pour mieux apprécier la biodisponibilité (Ankley et al., 1994).

3.2. Facteurs biologiques conditionnant la biodisponibilité

D'un point de vue purement biologique, la biodisponibilité des ETM dans les sédiments est conditionnée par les interactions qu'ont les organismes avec les sédiments et dépend

grandement de leur écophysiologie. L'exposition de la macrofaune benthique se produit par deux voies principales : l'ingestion et/ou le contact direct.

Si on prend l'exemple d'organismes dépositivores (ex : polychètes) ou filtreurs (ex : bivalves) la principale voie d'exposition est l'ingestion de sédiments ou de matière en suspension. Dans ce cas, la fraction potentiellement biodisponible sera les ETM remobilisables et absorbables durant les processus de digestion des sédiments (polychètes) ou des MES (filtreur). Les tubes digestifs de ces organismes sécrètent des enzymes, des surfactants et d'autres espèces chimiques capables de solubiliser ou d'extraire les éléments nutritifs associés au substrat pouvant entraîner par la même occasion la remobilisation d'ETM (Chen et Mayer, 1999). Par exemple, les polychètes ont la possibilité de sécréter des acides aminés qui vont complexer les ETM et jouer un rôle important dans des processus de désorption des ETM depuis la phase particulaire. De plus, les complexes acides aminés-ETM sont souvent directement disponibles pour le transport à travers la paroi membranaire des cellules du tubes digestif facilitant ainsi l'internalisation des ETM dans l'organisme. Un autre mécanisme qui favorise la désorption des ETM durant la digestion est la présence de pH acide dans les tubes des organismes benthiques (ex : pH4 pour les filtreurs et pH6 pour les polychètes, Amiard et al., 2007).

Ces mécanismes biologiques sont variables selon les organismes et restent cependant relativement complexes. Comme cité précédemment, la fraction mobilisable peut être estimée géochimiquement par l'utilisation d'extractants chimiques mais une amélioration des connaissances scientifiques reste nécessaire pour établir le lien entre ces fractions extraites et la réelle biodisponibilité des ETM.

3.3. Bioaccumulation et écotoxicité

Le lien entre la bioaccumulation et écotoxicité n'est pas direct non plus et dépend de nombreux mécanismes biologiques.

Tout d'abord, la bioaccumulation d'un ETM dans un organisme peut être représentée comme la résultante de deux flux : les flux d'assimilation et les flux d'excrétion. La différence entre ces flux correspond au flux de métal stocké dans l'organisme et correspond au flux d'ETM bioaccumulés.

Les teneurs bioaccumulées par les organismes sont généralement estimées directement par la quantification des concentrations en ETM dans l'organisme entier ou dans certains tissus. Cependant, cette quantité est variable selon les organismes et dépend des mécanismes de défense qu'ils possèdent. Trois principaux mécanismes de défense peuvent être identifiés (Amiard-Triquet et Amiard, 2008) :

- (i) le contrôle des flux d'absorption des ETM (ex : par sécrétion de mucus ou excrétion de composés qui vont diminuer la biodisponibilité des ETM dans le milieu naturel),

- (ii) lorsque l'ETM est absorbé, la capacité de l'organisme à le stocker sous une forme non toxique (ex : synthèse de ligands cellulaires tels que les métallothionéines, biominéralisation),

- (iii) augmenter son excrétion.

Dans les milieux fortement contaminés, les espèces présentes sont généralement des espèces tolérantes c'est-à-dire qu'elles présentent un ou plusieurs des mécanismes cité ci-dessus. Dans les organismes présentant la capacité de stocker les ETM sous une forme non toxique, de fortes concentrations en ETM dans les tissus n'induira donc pas forcément une écotoxicité. Ainsi les concentrations d'ETM bioaccumulés et la toxicité qu'ils représentent pour les organismes sont à la fois fonction des capacités d'assimilation, de stockage et d'élimination des ETM par un organisme. Ces capacités biologiques sont très variables selon les espèces mais aussi selon le cycle de vie, l'âge et le sexe des individus au sein d'une même espèce ce qui augmente la difficulté de l'estimation du risque que constitue les ETM pour des organismes benthiques.

Si les effets néfastes des ETM pour un organisme peuvent être relativement bien caractérisés en milieu contrôlé au laboratoire, il en va autrement dans le milieu naturel à cause du mélange de composés potentiellement toxiques, de la variabilité physiologique naturelle des organismes, de leur multiplication, de leur insertion dans un réseau trophique et de la variabilité du compartiment physique avec lequel ils interagissent. L'utilisation de biomarqueurs s'est affirmée ces dernières décennies comme un outil de choix dans l'estimation des stress auxquels pouvaient être soumis les organismes (Roméo et Giambérini, 2008). L'avantage des biomarqueurs par rapport à une mesure de concentration en ETM, est qu'ils reflètent l'état physiologique réel de l'organisme à des niveaux moléculaires, cellulaires ou individuels de l'organisation biologique. Deux grands types de biomarqueurs peuvent être distingués : les biomarqueurs de défenses (induction d'enzymes de biotransformation, de métallothionéines, de protéines de stress, des défenses antioxydantes, …) et les biomarqueurs de dommage (induction d'enzymes spécifiques, dommage à l'ADN, marqueurs immunologiques, physiologiques…) (Amiard-Triquet et al., 2008). Cependant un grand nombre de ces biomarqueurs nécessite encore des exercices de validation, notamment dans le milieu naturel lorsque les organismes sont soumis à des conditions environnementales variables (salinité, température) ou présentent des processus physiologiques variables (assimilation, croissance, reproduction) (Roméo et Giambérini, 2008).

Ainsi malgré les nombreuses études menées sur l'estimation du risque d'écotoxicité que peuvent constituer les ETM dans les sédiments, beaucoup de processus restent encore mal compris. Pour ceux dont les connaissances scientifiques sont plus avancées, c'est leur généralisation qui reste

très difficile car ils dépendent à la fois des caractéristiques sédimentaires et de l'espèce concernée.

4. Positionnement de ce travail de thèse

La présence d'ETM dans les sédiments côtiers génère toujours des questions scientifiques par rapport à leur impact et leur devenir. Elles concernent principalement l'identification des processus qui contrôlent la mobilité des ETM dans ces sédiments en lien avec la diagénèse précoce et des conditions du milieu ainsi que ceux responsables de leurs transferts depuis les sédiments vers le compartiment biologique. La connaissance de ces processus est nécessaire pour caractériser le risque que constitue un sédiment contaminé et définir comment cette contamination peut participer à la dégradation d'un écosystème côtier. De telles informations sont très importantes pour la préservation et la gestion adéquate de ces milieux par les politiques et gestionnaires.

Dans ce travail, les différentes problématiques liées à la présence de sédiments contaminés en ETM en milieux côtiers ont été étudiées sur un site d'étude en particulier : l'étang de Berre.
Cet étang (qui est en fait par définition une lagune méditerranéenne) situé à l'ouest de Marseille est une zone côtière naturelle fortement impactée par l'activité humaine. Il a tout d'abord reçu d'importants apports en contaminants (ETM et contaminants organiques) à partir des années 1930 du fait d'un fort développement industriel et démographique de ses rives. De nombreux efforts ont été fait à partir des années 70 pour réguler ces apports mais les sédiments ont accumulé pendant plusieurs décennies une partie des ETM rejetés. Ensuite, une des particularités de l'étang de Berre est qu'il reçoit depuis 1966, d'importants apports d'eau douce et de matières en suspension issus d'une usine hydroélectrique. Ces apports ont complètement modifié les caractéristiques sédimentaires et les conditions physicochimiques et hydrodynamiques de la lagune. Les plus forts impacts que ces rejets ont eu sont sans aucun doute l'envasement de la zone Nord du Grand Etang et l'apparition d'épisodes d'anoxie dans la colonne d'eau sur certaines zones de l'étang. Depuis 1993, ces rejets sont régulés et leur arrêt total dans le futur est envisagé ce qui laisse présager un changement dans les conditions physicochimiques de la colonne d'eau.

Cette zone constitue donc un site sensible en cours de réhabilitation pour laquelle se pose des questions concernant le niveau de contamination des sédiments et le risque écologique et sanitaire qu'ils constituent aujourd'hui. Ces problématiques se matérialisent par la présence de nombreuses associations (pêcheurs, riverains ou écologistes) traduisant une forte demande quant à la préservation et la restauration de l'étang de Berre. Cette demande est par ailleurs relayée à l'échelle nationale et Européenne et s'est traduite par la mise en place d'organismes

publics en charge de l'étude de ces problématiques (ex : Groupement d'Intérêt Public pour la Réhabilitation de l'Etang de Berre, GIPREB, depuis 2000). Ce travail de thèse, cofinancé par le GIPREB et la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur (PACA) est une manifestation concrète de l'enjeu local que représente l'étang de Berre.

L'étang de Berre est donc un laboratoire naturel idéal pour l'étude des problématiques associées à la présence de sédiment contaminé d'un point de vue **fondamental** (compréhension des processus) et plus **pratique** (attente des gestionnaires). Les principales questions qui ont pu être identifiées autour de l'étang de Berre, peuvent être regroupées autour de 3 grandes problématiques qui vont constituer les 3 axes autour desquels ce travail va s'articuler:

1) les niveaux de contamination des sédiments de l'étang de Berre

- Quel est l'état actuel de la contamination en ETM des sédiments de l'étang de Berre ?
- Comment cette contamination a-t-elle évoluée dans le temps ?
- Quels ont été les effets des réglementations sur les rejets industriels ?
- Quels ont été les effets de la mise en place de rejets de limons par l'usine hydroélectrique ?

2) la mobilité des ETM dans les sédiments et leurs échanges à l'IES

- Quels processus biogéochimiques gouvernent la mobilité des ETM dans les sédiments ?
- Les sédiments peuvent-ils constituer une source d'ETM pour la colonne d'eau ?
- Quelle est l'influence des conditions hypoxique/anoxique dans la colonne d'eau sur cette mobilité et ces flux ?
- Quelle sera l'influence d'une réoxygénation de la colonne d'eau dans le futur ?

3) la biodisponibilité et le risque d'écotoxicité des ETM

- Les ETM présents actuellement dans les sédiments de surface sont-ils biodisponibles ?
- Constituent-ils un stress pour l'écosystème benthique?
- Peuvent-ils expliquer la dégradation de cet écosystème ?

5. Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en 5 Chapitres.

Le **Chapitre 1** présente le site d'étude, son histoire et ses enjeux. Il synthétise l'état actuel des connaissances sur les principales dégradations engendrées par l'industrialisation, l'urbanisation et la mise en place de l'usine hydroélectrique.

Le **Chapitre 2** est consacré à la description des techniques méthodologiques et analytiques utilisées dans ce travail.

Le **Chapitre 3** concerne les travaux que nous avons réalisés pour évaluer les niveaux de contamination actuels des sédiments et de leur évolution temporelle et spatiale. Ces travaux sont basés sur le traitement statistique d'une large base de données des teneurs des principaux contaminants dans les sédiments reportées dans la littérature ainsi que sur des prélèvements de carottes de sédiments ou de sédiments de surface.

Le **Chapitre 4** s'intéresse plus particulièrement à l'identification des principales réactions diagénétiques influençant la mobilité des ETM, à l'estimation de leurs flux à l'IES et à l'influence qu'exercent les conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau. Ce travail est effectué à partir de la mesure des concentrations en ETM et des principales espèces géochimiques le long de profils verticaux dans la fraction réactive des sédiments, les eaux interstitielles et le bas de la colonne d'eau pour différentes conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau. Des expérimentations (incubation et microélectrode) en conditions d'oxygénation contrôlées au laboratoire ont aussi été effectuées. Dans ce chapitre, l'influence d'une réoxygénation future probable des zones actuellement soumises à des épisodes anoxiques est aussi discutée.

Enfin, le **Chapitre 5** est dédié à l'étude de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments et du risque potentiel qu'ils constituent pour les organismes benthiques. Ces aspects sont abordés à partir de l'analyse des concentrations en ETM dans un organisme benthique cible, le polychète *Nereis succinea* et dans différentes fractions potentiellement biodisponibles du sédiment estimées par différentes techniques : extractions chimiques et DGT. Les résultats d'un travail pluridisciplinaire sur l'impact (géno)toxicologique de ces ETM, incluant des travaux sur des biomarqueurs de défenses (métallothionéines) et de dommage (activités génotoxiques) y sont aussi présentés.

BIBLIOGRAPHIE

Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in the Terrestrial Environment, 2nd edition, New York.

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chemical Geology 206, 289-318.

Alvarez-Iglesias, P., Rubio, B., 2008. The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: Application to the assessment of toxic risk. Marine Pollution Bulletin 56, 973-983.

Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., 2008. Les biomarqueurs de dommages, in: Lavoisier (Ed.), Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques, Paris, p. 375.

Amiard, J.C., Geffard, A., Amiard-Triquet, C., Crouzet, C., 2007. Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 511-521.

Amiard-Triquet, C., Amiard, J.C., 2008. Introduction, in: Lavoisier (Ed.), Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques, Paris, p. 375.

Amiard-Triquet, C., Cossu-Jeguille, C., Mouneyrac, C., 2008. Les biomarqueurs de défenses, la tolérance et ses conséquences écologiques, in: Lavoisier (Ed.), Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques, Paris, p. 375.

Angelidis, M., 2005. Exchange of Pollutants (Trace Elements) at the Sediment Boundary, The Mediterranean Sea. Springer Berlin / Heidelberg, pp. 557-565.

Ankley, G., Thomas, N., Di Toro, D., Hansen, D., Mahony, J., Berry, W., Swartz, R., Hoke, R., Garrison, A., Allen, H., Zarba, C., 1994. Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach. Environmental Management 18, 331-337.

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

Boudreau, B.P., Jørgensen, B.B., 2001. Diagenesis and sediment-water exchange, in: Press, O.U. (Ed.), The benthic boundary layer. Transport processes and biogeochemistry, New York, p. 397.

Canavan, R.W., Slomp, C.P., Jourabchi, P., Van Cappellen, P., Laverman, A.M., van den Berg, G.A., 2006. Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 2836-2855.

Canfield, D.E., J¯rgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P., Hall, P.O.J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. Marine Geology 113, 27-40.

Chen, Z., Mayer, L.M., 1999. Sedimentary metal bioavailability determined by the digestive constraints of marine deposit feeders: gut retention time and dissolved amino acids. Marine Ecology Progress Series 176, 139-151.

Ciffroy, P., Nia, Y., Garnier, J.-M., 2011. A probabilistic multi-compartmental model for interpreting DGT kinetics in sediments. Environmental, Sciences and Technology Soumis.

Creel, L., 2003. Ripple effects: population and coastal regions, Washington.

Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. Nature 367, 545-548.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S., 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. Environmental Toxicology and Chemistry 9, 1487-1502.

Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. Science 321, 926-929.

Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W., 2007. Framework for Metals Risk Assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety 68, 145-227.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1075-1090.

Harper, M.P., Davison, W., Tych, W., 2000. DIFS - a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. Environmental Modelling and Software 15, 55-66.

Harper, M.P., Davison, W., Zhang, H., Tych, W., 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 2757-2770.

Henrichs, S.M., 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. Marine Chemistry 39, 119-149.

Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2681-2702.

Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. Applied Geochemistry 13, 213-233.

Luoma, S.N., 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? Hydrobiologia 176-177, 379-396.

Luoma, S.N., Bryan, G.W., 1982. A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve Scrobicularia plana and the polychaete Nereis diversicolor. Estuarine, Coastal and Shelf Science 15, 95-108.

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

Mayer, L.M., Chen, Z., Findlay, R.H., Fang, J., Sampson, S., Self, R.F.L., Jumars, P.A., Quetel, C., Donard, O.F.X., 1996. Bioavailability of Sedimentary Contaminants Subject to Deposit-Feeder Digestion. Environmental Science & Technology 30, 2641-2645.

Middelburg, J.J., Levin, L.A., 2009. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. Biogeosciences 6, 1273-1293.

Morse, J.W., Eldridge, P.M., 2007. A non-steady state diagenetic model for changes in sediment biogeochemistry in response to seasonally hypoxic/anoxic conditions in the "dead zone" of the Louisiana shelf. Marine Chemistry 106, 239-255.

Morse, J.W., Luther Iii, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3373-3378.

Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S., Fujinaga, T., 1981. Chemical speciation of chromium in sea water : Part 2. Effects of Manganese Oxides and Reducible Organic Materials on the Redox Processes of Chromium. Analytica Chimica Acta 130, 401-404.

PNUE/PAM, 2009. Etat de l'environnement et du développement en Méditerranée, in: Bleu, P.P.-P. (Ed.), Athènes, p. 208.

Point, D., Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Chauvaud, L., Thouzeau, G., Jean, F., Amice, E., Grall, J., Leynaert, A., Clavier, J., Donard, O.F.X., 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 457-471.

Rainbow, P.S., 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Environmental Pollution 120, 497-507.

Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1994. Benthic lead fluxes in San Francisco Bay, California, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 3307-3313.

Roméo, M., Giambérini, L., 2008. Historique, in: Lavoisier (Ed.), Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques, Paris, p. 375.

Schulz, H.D., 2006. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), Marine geochemistry. Springer, Berlin, p. 582.

Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 1233-1246.

Sochaczewski, L., Tych, W., Davison, B., Zhang, H., 2007. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). Environmental Modelling & Software 22, 14-23.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1987. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. Hydrobiologia 149, 43-52.

Warnken, K.W., Gill, G.A., Griffin, L.L., Santschi, P.H., 2001. Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas. Marine Chemistry 73, 215-231.

Weimin, Y., Batley, G.E., Ahsanullah, M., 1992. The ability of sediment extractants to measure the bioavailability of metals to three marine invertebrates. Science of the Total Environment 125, 67-84.

Zhang, H., Davison, W., 2000. Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films. Analytical Chemistry 72, 4447-4457.

CHAPITRE I : L'ETANG DE BERRE

Dans ce chapitre, l'histoire et les enjeux de l'étang de Berre sont présentés. L'état actuel des connaissances et leurs limites sur les principales dégradations engendrées par l'industrialisation, l'urbanisation et la mise en place de l'usine hydroélectrique sont aussi synthétisées et constitueront la base à partir de laquelle ce travail de thèse se positionne.

I-1. Une zone écologique et socio-économique attractive

L'étang de Berre est situé sur le littoral méditerranéen français à 30 km à l'ouest de la ville de Marseille (Figure 4). Ses caractéristiques de petite mer intérieure navigable et protégée en ont fait un pôle d'échange stratégique pour les échanges Méditerranée-Europe. C'est depuis longtemps un site convoité pour le développement de très nombreuses activités et constitue aujourd'hui une zone socio-économique régionale très importante.

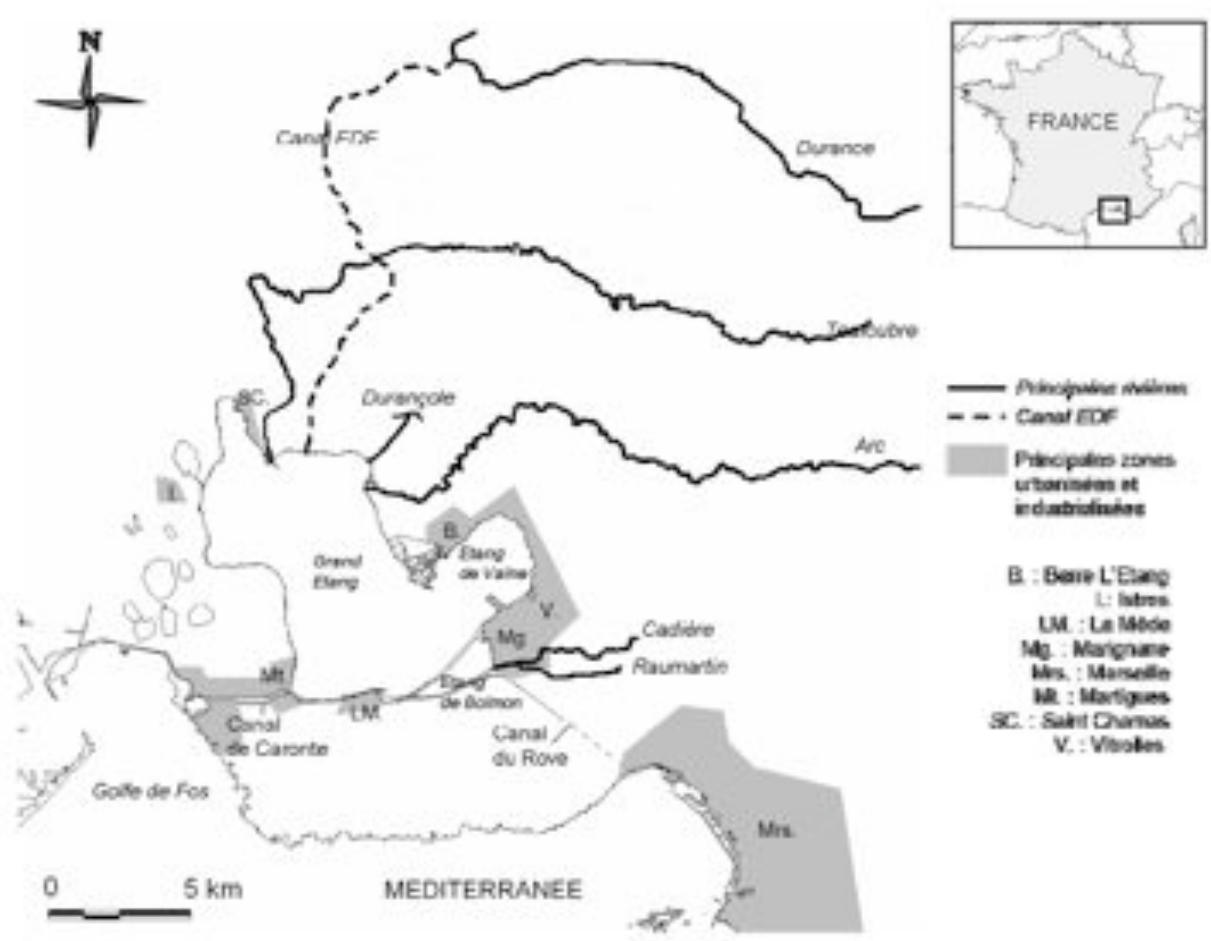


Figure 4 : situation générale de l'étang de Berre (d'après Gouze, 2008).

I-1.1. Activités économiques et développement démographique

Jusqu'au 19ème siècle, les activités sur son pourtour sont essentiellement artisanales (pêche, huilerie, savonnerie, minoterie, sécherie et salaison de poissons, …) même si des premières installations industrielles sont recensées (salines, usine de plomb, fabrication d'acide sulfurique et de soude, fonderie de cuivre, poudreries, chantiers navals, …) (Roux, 1983). Le développement industriel s'intensifie au 20ème siècle en deux temps : 1) l'implantation dans les années 1930 de sites de raffinage de pétrole (usines pétrochimiques de Berre l'étang, 1932 et de la Mède, 1934) ; 2) la création d'un complexe pétrolier et sidérurgique dans le golfe de Fos et le chenal de Caronte (ex : Naphtachimie) à partir des années 1960-1970 et l'installation d'activités liées à la pétrochimie (ex : Usine Chimique de l'Aubette), à l'incinération de déchets industriels spéciaux (ex : Solamat) ou la microélectronique (ex : Eurocopter) autour de l'étang de Vaïne. Aujourd'hui la zone industrielle de l'étang de Berre-Fos est l'une des plus importantes en Europe. On recense aujourd'hui 22 pipe-lines qui traversent les fonds de l'étang et 2 ports pétroliers sur ses rives.
Il faut ajouter à ces installations, la création en 1966 au nord de l'étang de l'usine hydroélectrique de Saint-Chamas, et en 1975 le prolongement de la piste d'atterrissage de l'aéroport de Marignane (crée en 1920) sur l'étang de Vaïne en lien avec l'augmentation du trafic aérien (Figure 4).

L'étang de Berre est aussi un pôle de pêche artisanale très important avec des pêcheries qui ont fortement évoluées qualitativement et quantitativement au cours du temps selon les conditions du milieu et les réglementations officielles. Dans les années 1950, ces pêcheries produisaient un tonnage de 200-400 t/an d'espèces sténohalines (sardines, rougets, soles, daurades) et euryhalines (anguilles, muges, loups, athérines). Depuis 1994, seules les espèces euryhalines sont pêchées pour des tonnages déclarés d'environ 90 t/an. En 2005, l'activité de pêche regroupait 42 emplois directs, contre plus de 700 (et 250 indirects) au début des années 1950 (Campiano, 1977 ; GIPREB, 2002). L'exploitation des fruits de mer (moules, huitres, palourdes, clovisses et oursins) était très abondante durant la première moitié du 20ème siècle. Aujourd'hui, des projets de développement pour la mytiliculture et conchyliculture sont à l'étude.

Le développement des activités de loisirs sur l'étang ces dernières années en a fait un lieu de vie et de tourisme attractif (GIPREB, 2002). De nombreuses activités balnéaires s'y sont développées avec l'aménagement de plages, de bases nautiques et de ports de plaisance et/ou de pêche. Les activités de pêche amateur ou de chasse sous-marine y sont aussi bien implantées.

Toutes ces activités ont fait de l'étang de Berre une zone attractive et un pôle d'emploi important entrainant une explosion démographique. Entre 1925 et 1990 la population riveraine a été

multipliée par 5 passant de 50000 à 240000 personnes. Les 57 communes du bassin versant de l'étang de Berre, regroupent maintenant 600000 habitants, dont 80 % se concentrent dans la moitié sud. Ce développement est toujours d'actualité car les prévisions démographiques envisagent une augmentation de 14 % de la population d'ici 2030.

I-1.2. Un milieu naturel sensible

L'étang de Berre et ses rivages constituent des espaces naturels sensibles abritant une forte diversité d'espèces floristiques et faunistiques. Ils sont à ce titre reconnus comme un milieu d'intérêt écologique et cinq ont été classées pour la protection de la nature (ZNIEFF[2] ou ZICO[3]) : l'étang du Bolmon, le cordon du Jaï, le littoral Nord de Saint-Chamas, le Littoral Ouest de Berre l'étang et les salins de Berre l'étang (www.etangdeberre.org). D'autres zones humides font aussi l'objet de protection spécifique et certaines sont intégrées au réseau Natura 2000 en tant que sites d'intérêt communautaire.

Enfin plusieurs zones à l'intérieur des terres sont reconnues importantes d'un point de vue écologique, patrimonial et paysager. Le plan d'occupation des sols des 10 communes riveraines de l'étang de Berre en 1998, indique que 29.5 % du littoral de l'étang de Berre est classé en zone de protection de la nature (ND) (15.6 % en zone urbaine, 20.6 % en zone d'urbanisation futures, 27.1 % en zone agricole). Face à la pression de l'urbanisation, 1420 ha répartis entre l'étang du Bolmon, la petite Camargue ou le site de la poudrerie ont été acquis par le conservatoire du littoral (www.etangdeberre.org).

Les enjeux socio-économiques et écologiques de l'étang de Berre font de sa préservation une priorité pour l'avenir.

I-2. Une lagune méditerranéenne

Aujourd'hui, l'étang de Berre est une lagune méditerranéenne séparée de la mer par le massif rocheux calcaire de la Nerthe au Sud, mais en connexion permanente avec celle-ci (golfe de Fos) via le chenal de Caronte, un canal artificiel de 5 km de long et 9 m de profondeur situé au sud-ouest de l'étang (Figure 4).

I-2.1. Caractéristiques physiques actuelles

L'étang de Berre est en fait un complexe lagunaire constitué de trois bassins hydrologiques : le Grand Etang, l'étang de Vaïne et l'étang de Bolmon (Figure 4). Le Grand Etang constitue l'essentiel de la surface de l'étang de Berre (130 km^2) et est séparé de l'étang de Vaïne (20 km^2) à l'est par un cordon sableux peu profond. L'étang de Bolmon (5.8 km^2 ; 8.3 Mm^3) est situé au

[2] ZNIEFF : Zone Naturelle d'Intérêt Ecologique, Faunistique et Floristique
[3] ZICO : Zone Importante pour la Conservation des Oiseaux

Sud du Grand étang dont il est séparé par un cordon sableux émergé, la plage du Jaï. Les connexions entre le Grand Etang et l'étang de Bolmon sont très limitées et totalement contrôlées par des petits canaux artificiels. L'étang de Berre est relativement peu profond (profondeur moyenne de 6 m et maximale au sud du Grand Etang à 9.5 m, Figure 5), mais constitue l'une des plus grandes lagunes d'Europe avec une surface totale de 155 km^2 et d'un volume de 0.98 Gm^3.

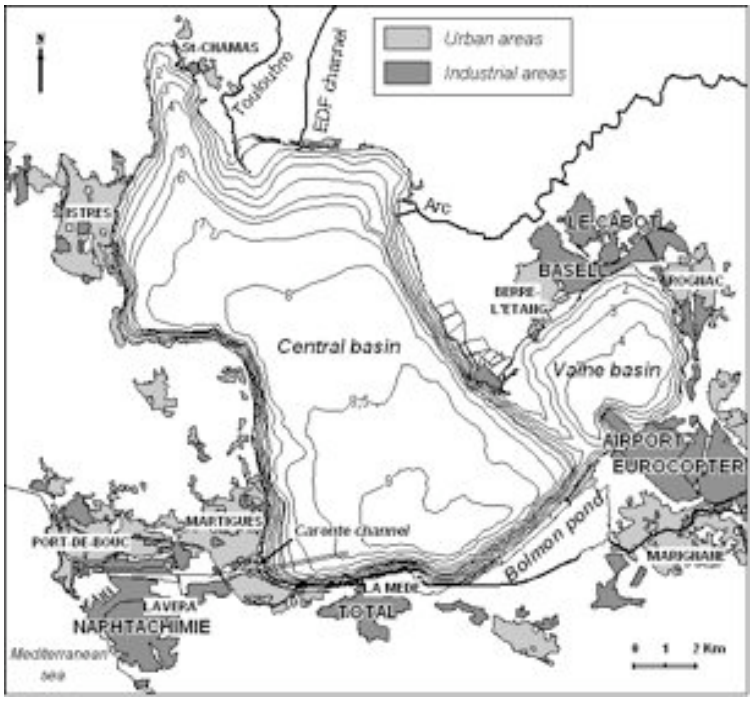


Figure 5 : Bathymétrie du Grand Etang et de l'étang de Vaïne.

La salinité des eaux de l'étang dépend des proportions du mélange entre les eaux marines et les eaux douces continentales. Ces proportions ont été très variables dans le temps et directement influencées par l'action de l'homme. Aujourd'hui la salinité de l'étang évolue de 8-25 en surface et de 20-36 au fond.

I-2.2. Les échanges avec la mer

Les échanges avec la mer ont évolué au cours de la formation de l'étang de Berre. L'étang s'est formé par le remplissage de la paléovallée de l'Arc par la mer lors de l'élévation du niveau marin durant l'Holocène, il y a environ 7000 ans. La connexion avec la mer a peu à peu disparue avec la formation d'une zone marécageuse au niveau de l'actuel chenal de Caronte, faisant de l'étang de Berre un bassin lacustre isolé (Roux, 1983). Durant la période Romaine, un chenal de 3 m de profondeur a été creusé à travers les marais de Caronte pour relier l'étang à la mer induisant la première intrusion marine d'origine anthropique. Après le déclin de l'empire Romain, le chenal se combla et l'étang repris peu à peu son caractère lacustre. Entre 1855 et 1925, le chenal de Caronte fut recreusé successivement à 3, 6 et 9 m pour le développement industriel de la zone, procurant aux eaux de l'étang un caractère saumâtre à marin relativement stable avec des salinités comprises entre 33 et 36.

En 1925, une nouvelle connexion à la mer fut créée avec la construction du canal du Rove au sud de l'étang de Bolmon (Figure 4). Ce canal dont une partie est un tunnel creusé sous le massif de la Nerthe, permettait le transport de marchandise par voie navigable entre la rade de Marseille et l'étang de Berre. Cette connexion s'est interrompue en 1963 lorsqu'une partie du tunnel

s'effondra. Un projet de réouverture de ce tunnel à la courantologie (contrôlé par des pompes) est prévu pour 2014 dans le but de faciliter le renouvellement des eaux de l'étang de Bolmon (www.etangdeberre.org).

Aujourd'hui, les apports d'eau salée se produisent donc uniquement par le chenal de Caronte. L'intensité des échanges dépend des vents, de la pression atmosphérique, des marées et des apports d'eau douce (Durand et al., 2011). Un vent de sud-est par exemple va avoir tendance à accumuler les eaux du Golfe de Fos et de l'étang de Berre au nord et favoriser la pénétration d'eau salée dans l'étang. A l'inverse, un vent du Nord, va favoriser la sortie d'eau de l'étang. Dans certaines conditions, des échanges peuvent avoir lieu simultanément avec des entrées d'eau salée dans l'étang par le fond du chenal de Caronte et des sorties d'eau saumâtre en surface. Ces échanges estimés en 2007-2008 par des mesures de courantologie et de salinité étaient de 1000-1200 $Mm^3.a^{-1}$ pour les entrées d'eau salée et de 1500-1700 $Mm^3.a^{-1}$ pour les sorties d'eaux saumâtres (EDF-GIPREB, 2009). Les sorties d'eau prédominent généralement du fait des forts apports en eau douce à l'étang. Cependant, lorsque ces apports sont faibles en été et l'évaporation forte, les débits d'eau de mer entrants peuvent largement dominer (jusqu'à 400 $m^3.s^{-1}$, Gouze, 2008).

I-2.3. Les apports d'eau douce et de matière en suspension

Les apports en eau douce de l'étang de Berre ont des origines naturelles (précipitation et rivières) et anthropiques (hydroélectricité, canaux d'irrigation, émissaire urbains ou industriels).

I-2.3.1. Apports naturels

Le bassin versant total de l'étang de Berre est d'environ 1600 km^2 (GIPREB, 2002). Les apports d'eau douce proviennent tout d'abord des précipitations directes sur l'étang ou apportées après ruissellement des eaux de pluie sur le bassin versant direct de l'étang de Berre (environ 380 km^2). La hauteur des précipitations est de l'ordre de 450-600 $mm.a^{-1}$ et les flux d'eau sont estimés à environ 100-200 $Mm^3.a^{-1}$ (GIPREB, 2002).

Les eaux douces sont aussi apportées par trois principales rivières: l'Arc (S_{bv} = 730 km^2, Q = 40-180 $Mm^3.a^{-1}$) et la Touloubre (S_{bv} = 390 km^2 ; Q = 5-75 $Mm^3.a^{-1}$) au Nord ; la Cadière (S_{bv} = 73 km^2 ; Q = 20-45 $Mm^3.a^{-1}$) dans l'étang de Bolmon (Fiandino, 2004 ; Gouze, 2008). La nappe alluviale de l'Arc contribue faiblement à ces apports à hauteur d'environ 4.5 $Mm^3.a^{-1}$ (GIPREB, 2002). Les matières en suspension apportées par les rivières sont estimées à environ 45 $kt.a^{-1}$ (Fiandino, 2004).

I-2.3.2. Apports anthropiques

En 1976, environ 140 émissaires d'origine urbaine, industrielle ou agricole ont été recensés sur les rives de l'étang (Roux, 1983). Leurs débits sont globalement faibles et n'influencent pas de manière significative la salinité des eaux de l'étang.

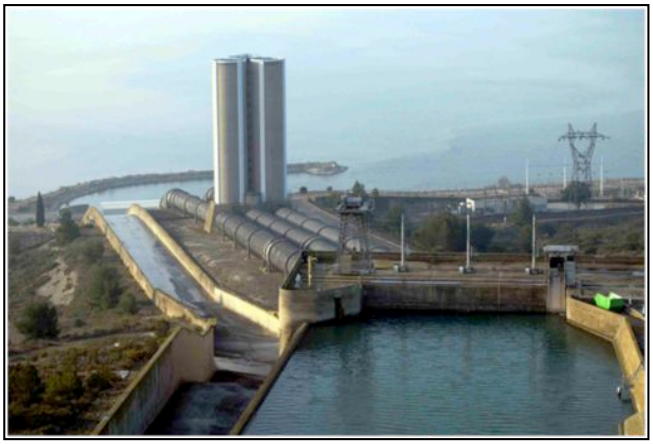


Figure 6 : Photographie de l'usine hydroélectrique de Saint-Chamas (Source : Serge Gueroult, Archive La Provence)

Jusqu'en 1966, l'émissaire le plus important était le canal de Craponne (construit en 1554) qui apporte les excédents des eaux d'irrigation dérivés de la Durance pour alimenter la zone de Miramas et Salon. Les volumes d'eaux apportés sont de l'ordre de 100 $Mm^3.a^{-1}$ (Jerôme, 1984), principalement en été, lors des périodes d'irrigation. Les matières en suspension apportées par ce canal sont du même ordre de grandeurs que pour les rivières (40 $kt.a^{-1}$; Jerôme, 1984).

Le canal de l'usine hydroélectrique de Saint-Chamas contrôle l'essentiel des apports d'eaux douces de l'étang depuis sa mise en service le 21 mars 1966 (Figure 6). Cette usine termine le complexe hydroélectrique de la Durance originaire des Alpes. En 1955, l'état français a mis en place un programme de dérivation des eaux de la Durance et la création d'un complexe hydroélectrique pour répondre aux besoins en électricité et en eau de la région. Depuis, l'essentiel des eaux de la Durance est dérivé et transporté dans un canal usinier de 82 km de long à travers 23 barrages et 33 centrales. Une partie de ces eaux est rejetée depuis la rive nord du Grand Etang et constituent depuis 1966 entre 85 et 95 % des apports d'eau douces totaux à l'étang (GIPREB, 2002). Ces rejets moyens sont de 3.26 ± 1.25 $Gm^3.a^{-1}$ sur la période 1966-1993 et ont pu atteindre jusqu'à environ 7 fois le volume de l'étang en une année (6.91 Gm^3, en 1977) (Figure 7).

Avec les apports d'eau douce de la Durance, d'importantes quantités de matières en suspension (MES) sont aussi rejetées dans l'étang (Figure 7). Ces apports moyens sont de 525 ± 310 $kt.a^{-1}$ sur la période 1966-1993 (GIPREB, communication personnelle) et correspondent à un flux de particules plus de 10 fois supérieur à celui apporté par les rivières.

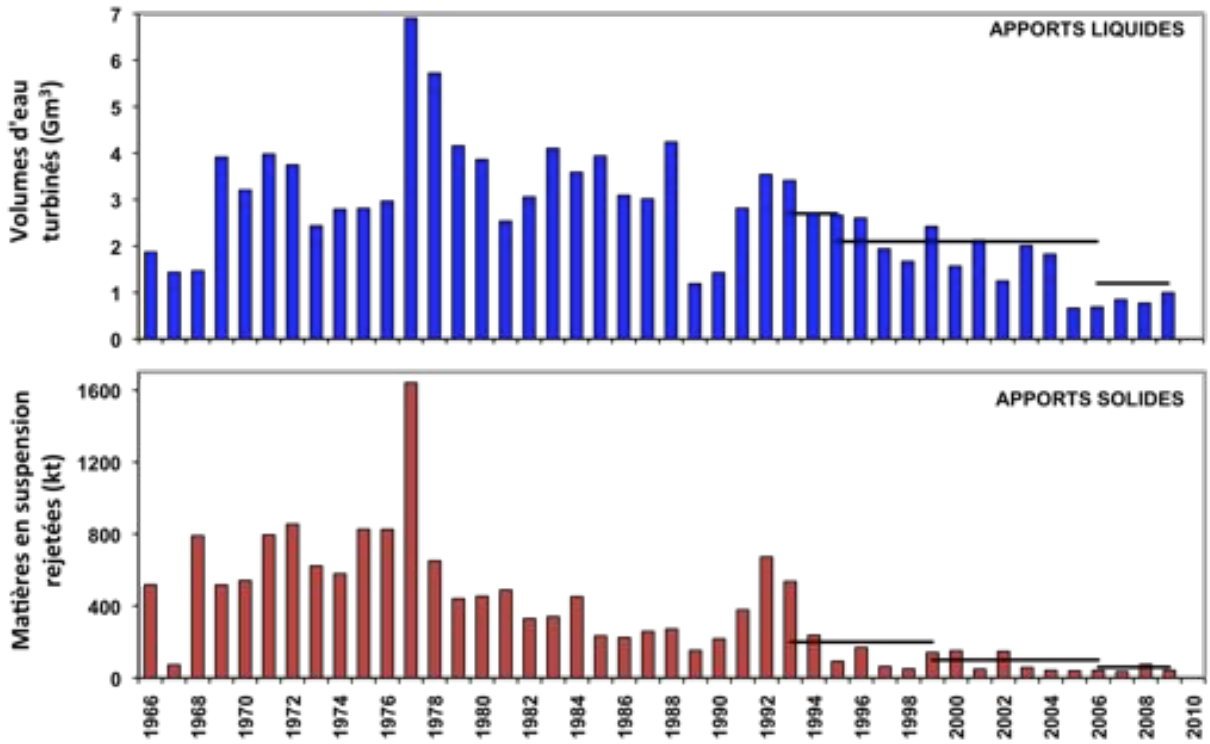


Figure 7 : Rejets d'eau douce et de matière en suspension par le canal hydroélectrique de Saint Chamas (GIPREB, communication personnelle). Les différents seuils des mesures réglementaires pour les rejets d'eau douce (2.7 $Gm^3.a^{-1}$ en 1993, 2.1 $Gm^3.a^{-1}$ en 1995 et 1.2 $Gm^3.a^{-1}$ en 2006) et les rejets de matières en suspension (200 $kt.a^{-1}$ en 1993, 100 $kt.a^{-1}$ en 1999 et 60 $kt.a^{-1}$ en 2006) sont aussi reportés.

Face aux problèmes posés par ces rejets d'eau et de MES (cf ci-après) plusieurs mesures ont été prises afin de les diminuer. Les premières mesures sont prises dès la mise en place de la centrale avec la création d'un seuil de matières en suspension (< 5 $g.l^{-1}$) pour autoriser le rejet des eaux dans l'étang. Lorsque ce seuil est dépassé, les eaux sont restituées à la Durance et aucun rejet n'est effectué dans l'étang. En 1980, dans le but de diminuer la charge particulaire des eaux du chenal et d'augmenter sa capacité de turbinage, EDF a aménagé un bassin de rétention à Cadarache. Les apports de matières en suspension passent d'environ 800 $kt.a^{-1}$ à 400 $kt.a^{-1}$. Ce bassin est complètement saturé depuis 2000. En 1992, le plan « Lalonde » abaisse ce seuil à 3 $g.l^{-1}$. En 1993, le « plan Barnier » impose la réduction des rejets d'eau douce à 2.7 $Gm^3.a^{-1}$ en 1993 et 2.1 $Gm^3.a^{-1}$ en 1995 (et ne doivent pas excéder 400 Mm^3 entre mai et septembre). Les rejets de matières en suspension sont fixés à 200 $kt.a^{-1}$ en 1993 et un nouveau seuil pour la charge particulaire est mis à 2 $g.l^{-1}$. En 1999, les apports de matières en suspension sont limités à 100 $kt.a^{-1}$ avec un seuil pour la charge particulaire de 1 $g.l^{-1}$ (en moyenne annuelle).

Au début des années 2000 cette problématique fait l'objet d'un contentieux entre l'état français et la commission européenne. En 2004, la France est condamnée par la Cour de Justice de la Commission Européenne pour le non respect des objectifs de qualité des environnements méditerranéens, prévu par la Convention de Barcelone et le protocole d'Athènes dont la France est signataire. De nouvelles mesures ont donc été prises en 2006, et les rejets d'eau douce sont

limités à 1.2 $Gm^3.a^{-1}$ et les matières en suspension à 60 $kt.a^{-1}$. Ce dernier plan de diminution des rejets, est accompagné d'un suivi des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau et des peuplements benthiques sur une durée de 4 ans, afin d'en apprécier l'efficacité. Notons, qu'un projet de dérivation des eaux du canal hydroélectrique est à l'étude afin de supprimer définitivement les rejets d'eaux douces à l'étang.

Les campagnes et mesures de terrain effectuées au cours de cette thèse ont été réalisées dans ce contexte.

I-3. Un milieu naturel perturbé

L'urbanisation, l'industrialisation, et les apports de la centrale ont fortement dégradé la qualité des eaux et les écosystèmes de l'étang de Berre. Si de nombreuses mesures pour réhabiliter la zone ont permis de limiter leurs impacts, l'étang de Berre reste aujourd'hui un milieu naturel très perturbé.

I-3.1. Un milieu eutrophié

I-3.1.1. Sources de nutriments

Le développement démographique rapide sans adaptation adéquate des stations de traitement des eaux usées, les activités agricoles sur le bassin versant de l'étang de Berre (vignes, olivier et culture maraichère le long de l'Arc notamment) et les rejets de la centrale hydroélectrique et des industries ont entrainé de forts apports de nutriments (azote et phosphore) dans l'étang au cours des dernières décennies. Plusieurs travaux ont cherché à quantifier ces apports (Minas, 1973 ; Arfi, 1989 ; Kim et Travers, 1997a ; Kim et Travers, 1997b ; Travers et Kim, 1997) jusqu'à l'étude la plus complète réalisée par Gouze (2008). A partir d'un bilan de matière de N et P dans l'étang en 2005 et 2006, Gouze (2008) conclue que la principale source de nutriment à l'étang est l'usine hydroélectrique (50-55 % pour N_{tot} et 52-66 % pour P_{tot}) suivie des rivières (26 % pour N_{tot} et 20-33 % pour P_{tot}). Ces contributions sont surtout expliquées par les très importants flux d'eau douce générés par la centrale hydroélectrique, car les concentrations en N_{tot} et P_{tot} sont bien plus faibles dans les eaux turbinées que dans les rivières (N_{tot} = 1.4 ± 0.5 $mg.l^{-1}$ et P_{tot} = 0.3 ± 0.3 $mg.l^{-1}$ dans les eaux turbinées contre N_{tot} = 1.4-8.9 $mg.l^{-1}$ et P_{tot} = 0.5-1.4 $mg.l^{-1}$ dans les rivières) (Gouze, 2008). L'ensemble des apports provenant des stations d'épuration, des industries, du ruissèlement, de l'atmosphère et du chenal de Caronte ne contribuent qu'à hauteur de 19-24 % pour N_{tot} et 15 % pour P_{tot}. La comparaison avec les sorties de N_{tot} et P_{tot} (atmosphère, chenal de Caronte et ramassage d'ulves) montre que 50 % du N_{tot} et 90 % du P_{tot} qui parviennent à l'étang y sont stockés via leurs assimilations par des organismes autotrophes et par leur stockage dans les sédiments (Gouze, 2008).

La principale limite des études réalisées sur ce bilan de nutriments est que la contribution des apports en nutriments par le sédiment est ignorée. Pourtant, ce compartiment a été souvent

désigné comme une source significative, devant être prise en compte pour l'établissement d'un bilan de matière équilibré.

I-3.1.2. Impact de l'eutrophisation

Ces apports importants de nutriments (jusqu'à 2000 $t.a^{-1}$ de N_{tot} et 400 $t.a^{-1}$ de P_{tot}) ont favorisé le développement excessif d'organismes biologiques ayant altéré la qualité des eaux, perturbé les écosystèmes en place et induit des nuisances pour les activités humaines. Le fort développement du phytoplancton a entrainé l'apparition d'eaux troubles ou colorées ainsi que de mousse en surface qui contraignent régulièrement les activités aquatiques et la pénétration de la lumière nécessaire aux activités photosynthétiques. Les sels nutritifs ont aussi favorisé le développement de macrophytes (ulves) sur les fonds de l'étang, dont la matière morte s'accumule dans les sédiments ou sur les rives où sa décomposition dégage des odeurs désagréables et nécessite leur ramassage. Dans les sédiments, l'activité biologique associée à la dégradation de cette matière organique favorise le développement d'épisode d'anoxie de la colonne d'eau.

I-3.1.3. Réglementations

L'étang de Berre a été identifié en 1994 comme zone sensible à l'eutrophisation et des efforts ont été fait pour limiter les apports de nutriments à la source (ex : mise aux normes des stations d'épuration). Plus aucun rejet non conforme n'a lieu dans l'étang depuis 2005 et 77 % des stations d'épuration du bassin versant sont maintenant aux normes (Gouze, 2008) contre seulement 38% en 2002 (GIPREB, 2002). Cette amélioration très récente a eu pour effet de réduire fortement les concentrations en azote et phosphore dans les rivières d'un facteur de 2.5-3.5 pour NO_3^- et de 6-25 pour PO_4 dans l'Arc et la Touloubre entre 1985 et 2006 (Gouze et al., 2008). La biomasse phytoplanctonique de l'étang est passée de 50-150 $\mu g.l^{-1}$ dans les années 1990 à moins de 40 $\mu g.l^{-1}$ en 2005-2006 (GIPREB, communication personnelle). Malgré cela l'étang de Berre avait toujours une très forte productivité en 2006 et sa biomasse phytoplanctonique est un à deux ordres de grandeur supérieurs à celle de la Méditerranée adjacente. Le taux de production primaire (507-742 $gC.m^{-2}.a^{-1}$) place l'étang de Berre parmi les zones côtières mondiales les plus productives (Gouze et al., 2008).

I-3.2. Un milieu contaminé

I-3.2.1. Apports en contaminants

Jusque dans les années 1970, les développements industriels et urbains peu contrôlés ont entrainé de forts apports de contaminants dans l'étang. Ces apports étaient soit directs par le rejet d'effluents industriels ou d'eau usées dans l'étang, soit indirects par dépôt atmosphérique.

Les décennies 1950-1970 ont été les pires. De nombreux témoignages décrivent l'état dégradé de la qualité des eaux de l'étang et le « gout prononcé d'hydrocarbures » des poissons péchés (Campiano, 1977). Cette dégradation a conduit à l'interdiction de la pêche de 1957 à 1994.

Peu de données quantitatives sont disponibles concernant les rejets de contaminants dans l'étang mais les sédiments ont intégré une partie d'entre eux. Les teneurs en contaminants y ont été étudiés à plusieurs reprises depuis 1964 ce qui permet d'avoir une assez bonne idée de l'évolution des contaminants dans les sédiments de l'étang de Berre. Les paragraphes ci-dessous font une synthèse rapide de ces travaux, mais la reconstitution historique proprement dite fait l'objet du chapitre III.

Les analyses de Hg, Pb, Cu et As dans des carottes de sédiments prélevées en 1964 en différents points de l'étang montraient que les plus fortes concentrations étaient dans la couche de surface avec des valeurs 1.5 à 20 fois supérieures à celles mesurées dans le fond de ces carottes (Giorgetti, 1981). Une étude réalisée en 1976 sur une centaine de sites de sédiment de surface a permis de faire un bon état des lieux sur l'ampleur et la répartition de la contamination en éléments traces (As, Cu, Hg, Pb, Cr) et en contaminants organiques (hydrocarbures totaux, PCB et HAP ; Giorgetti, 1981 ; Bouchard, 1981). La Figure 8, montre l'exemple de la répartition de Cu et Pb dans les sédiments de surface à cette époque. Les teneurs en contaminants les plus élevées (jusqu'à 125 $\mu g.g^{-1}$ et 314 $\mu g.g^{-1}$ pour Cu et Pb respectivement) sont localisées en face des principales installations industrielles (étang de Vaïne). Une contamination des sédiments en Cu en face de l'embouchure de l'Arc est attribuée à l'activité agricole présente sur son bassin versant. La zone nord du Grand Etang présente des concentrations plus faibles en contaminants qui sont attribuées aux apports de limons par la centrale hydroélectrique.

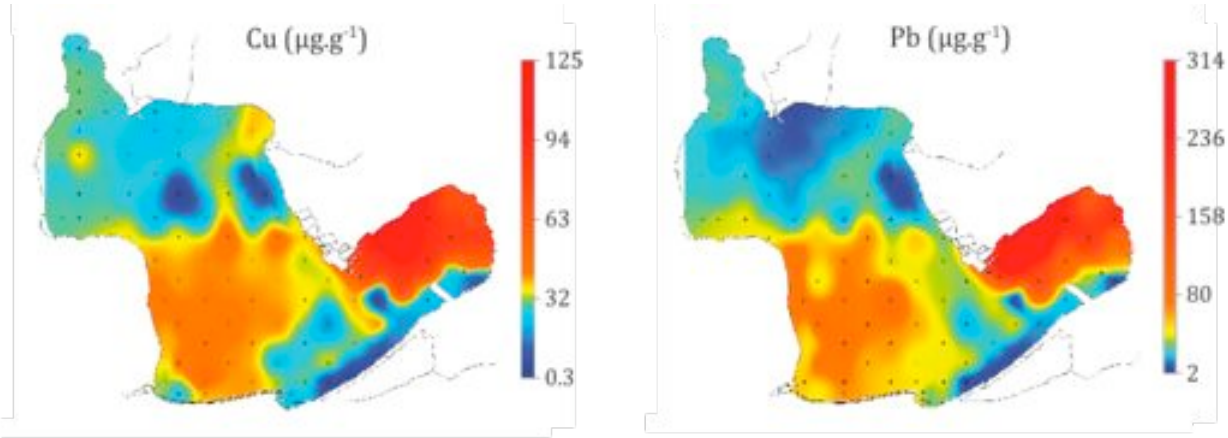


Figure 8 : répartition spatiale des concentrations en Pb et Cu (en $\mu g.g^{-1}$) dans les sédiments de surface en 1976 (Giorgetti, 1981).

Des travaux plus récents (GIPREB, 2002 ; Accornero et al., 2008) montrent que l'étang de Vaïne et la zone sud du Grand Etang restent toujours plus contaminées en ETM et contaminants organiques que le reste de l'étang, bien que les concentrations y aient fortement diminuées. La comparaison des concentrations en ETM avec celles des fonds géochimiques naturels montre

que la contamination globale des sédiments de l'étang est importante pour Pb et Cd (jusqu'à 78 fois le fond géochimique naturel) ainsi que pour Zn et Cr plus localement (jusqu'à 9.5 fois le fond géochimique naturel) (Accornero et al., 2008). En 2008, les concentrations en ETM dans les sédiments de l'étang de Berre sont similaires à celles rencontrées dans des lagunes méditerranéennes industrialisées et fortement peuplées, mais sont cependant bien plus faibles que celles rencontrées dans des zones fortement industrialisées comme certains points de la rade de Marseille ou de la lagune de Venise (RNO, 1998 ; Accornero et al., 2008).

I-3.2.2. Réglementation sur les rejets industriels

Les réglementations sur les rejets industriels débutèrent en 1971 avec la création par le gouvernement français du secrétariat permanent pour les problèmes de pollution industrielle (SPPPI). Les premières mesures prises furent de réduire les charges particulaires et organiques dans les effluents industriels par la mise en place de station d'épuration, et de réduire les émissions de souffre dans l'atmosphère par des systèmes de traitement des fumées. Des planifications en concertation avec les industriels sur des périodes de 4 ans ont ensuite été mises en place pour arrêter les processus industriels trop polluants et les remplacer par des procédés plus propres. Bien que ces premières mesures ne ciblaient pas spécifiquement les ETM, ces traitements permirent de diminuer indirectement leurs rejets dans l'étang. Les premières réglementations sur les métaux arrivèrent dans les années 1990.

Les objectifs du SPPPI étaient d'atteindre des diminutions des rejets de matières organiques et hydrocarbures de l'ordre de 50% pour 1975 et de 90% pour 1977 (Gide, 1991). Bien que les différentes études menées ces dernières décennies ont pu montrer que les contaminants ont effectivement significativement diminués, aucune quantification précise de l'influence de ces réglementations n'a été apportée.

I-3.2.3. Bioaccumulation et bioamplification

Une seule étude s'est intéressée à l'estimation de la bioaccumulation et bioamplification des ETM dans le réseau trophique de l'étang de Berre. Elle a été réalisée entre 1978 et 1979 (Catsiki, 1980) et avait pour objectif de quantifier les concentrations en Hg, Cu, Zn et Pb dans les sédiments et les organismes de différents échelons trophiques : plancton, macrophytes, mollusques, crustacés, annélides, necton. Ces travaux ont porté sur 5 sites localisés à l'entrée du chenal de Caronte. Malgré de fortes différences entre les concentrations au sein d'une même espèce selon le site et la date de prélèvement, il ressort que pour l'ensemble des espèces étudiées les concentrations en ETM suivent l'ordre : Zn (30-700 $\mu g.g^{-1}$) > Cu (8-90 $\mu g.g^{-1}$) > Pb (1-32 $\mu g.g^{-1}$) > Hg (0.2-0.9 $\mu g.g^{-1}$). Seul Hg présente une forte capacité de bioamplification le long du réseau trophique avec les valeurs minimales rencontrés dans le plancton, les macrophytes et les annélides (0.2-0.3 $\mu g.g^{-1}$) et les valeurs maximales dans l'anguille (0.9 $\mu g.g^{-1}$). Ces observations

ne sont pas valables pour Cu, Zn et Pb et d'après l'auteur, ceci est attribué au métabolisme et aux capacités de régulation que peuvent présenter les différents organismes vis à vis de ces éléments. Cependant il est important d'ajouter que certaines préparations des échantillons des organismes avant analyse ont pu introduire des biais. Par exemple, les crustacés ont été broyés avec leur carapace et les annélides ne sont pas purgés. Il est fort possible que des ETM présents dans certaines parties de la carapace des crustacés et dans le sédiment contenu dans le tube digestif des annélides aient modifié sensiblement les concentrations obtenues. De plus aucun lien n'a pu être établi entre les concentrations en ETM dans les sédiments et les teneurs accumulées dans les organismes benthiques.

I-3.2.4. Ecotoxicité

Malgré les fortes teneurs en contaminants mesurées dans les sédiments de l'étang de Berre, seules deux études récentes se sont intéressées à en évaluer leur écotoxicité.

La première (Galgani et al., 2009) portait sur l'évaluation de la toxicité globale des sédiments de surface du littoral des Bouches-du-Rhône (208 sites dont 34 dans l'étang de Berre) par des bioessais. Ces tests consistaient à compter la proportion de larves d'huitre (*Crassostrea gigas*) malformée dans des élutriats de sédiments. Sur l'ensemble des stations de l'étang de Berre, la proportion de larve malformée est de 25.7 %, ce qui le place comme la 4ème zone la plus toxique de l'étude après la Rade de Marseille, la Côte bleue, et Cassis-la Ciotat. Environ 1 station sur 4 est définie comme très toxique (entre 80 et 100 % de larves malformées) et elles sont principalement localisées dans la partie nord et ouest de l'étang de Vaïne, dans la partie sud ouest du Grand Etang et dans le chenal de Caronte ainsi que tous les sites présents dans l'étang de Bolmon. Les autres sites présentent une proportion de larves malformée inférieure à 20 %. Le seul site présentant 0 % de malformation est situé en face de chenal hydroélectrique, traduisant les faibles teneurs en contaminants labiles des matières en suspension apportées par la centrale.

Si cette étude permet de comparer l'état de contamination globale des sédiments sur de très nombreux sites et peut-être utilisée à une large échelle, elle ne traduit pas directement les conditions de toxicité rencontrées par les organismes dans le milieu naturel. En effet, les contaminants des sédiments sont extraits dans des conditions expérimentales qui sont très différentes des conditions physicochimiques in situ ce qui altère la mobilité et la réactivité des contaminants des sédiments. De plus, aucune information sur les contaminants responsables des toxicités observées n'est disponible.

La seconde étude (Accornero et al., 2008) a évalué l'écotoxicité des sédiments par comparaison des concentrations en ETM totaux dans les sédiments de surface avec des valeurs seuils de références utilisées dans l'estimation de la qualité de sédiments. Cette méthode permet de

classer les sédiments selon leur risque potentiel d'écotoxicité pour des organismes benthiques (potentiellement, rarement ou non toxique). Les résultats montrent que les métaux sont présents dans des concentrations potentiellement toxiques dans l'étang de Vaïne (Ni, Cr, Pb et Cu) et à l'entrée du chenal de Caronte (Ni, Pb, Cu et As) et dans la partie nord de l'étang (Ni). Le Zn ne semble pas présenter de risque d'écotoxicité particulier sur l'ensemble de la zone d'étude. Deux sources d'incertitudes sont associées à ce type d'approche. Les teneurs en ETM proviennent d'une digestion totale des sédiments et incluent donc une proportion d'ETM non biodisponible (surestimation du risque de toxicité). Ensuite, les valeurs seuils utilisées comme références sont issues de tests écotoxicologiques à partir de sédiments artificiellement contaminés ne considérant généralement qu'un seul métal au lieu d'une mixture complexe pouvant agir en synergie (sous-estimation de l'écotoxicité).

I-3.3. Un milieu réceptacle : l'influence des eaux et limons de la Durance

Depuis 1966, les apports hydroélectriques en eau douce et en matières en suspension ont fortement impacté l'hydrodynamisme et les conditions physicochimiques de la colonne d'eau, les caractéristiques sédimentaires et l'écosystème de l'étang de Berre.

I-3.3.1. Conditions physicochimiques de la colonne d'eau

Salinité et rejets hydroélectriques

Avant 1966, la salinité des eaux de l'étang était située entre 30 et 36, excepté à proximité directe de l'embouchure des rivières ou lors de forts épisodes pluvieux durant lesquels la salinité pouvait descendre autour de 24 (Chevallier, 1917 ; Mars, 1948 ; Schachter, 1954 ; Mars, 1961 ; Blanc et al., 1967 ; Minas, 1973). Depuis 1966, la salinité est directement influencée par les volumes d'eau relâchés par la centrale.

Ces volumes se caractérisent par une grande variabilité annuelle (de 0.6 Gm^3 en 2006 à 6.6 Gm^3 en 1977 ; Figure 7) et saisonnière. Ils sont préférentiellement relâchés en hiver (25 % en décembre-janvier) pendant les périodes humides et les plus fortes demandes en électricité et sont minimum ou nuls en été (Figure 9). De fortes variabilités journalières sont aussi enregistrées, les quantités d'eau relâchées pouvant passer de 0 $m^3.s^{-1}$ un jour à 270 $m^3.s^{-1}$ le jour suivant (Nerini, 2000). La nouvelle réglementation temporelle en vigueur limite aujourd'hui ces types de variations.

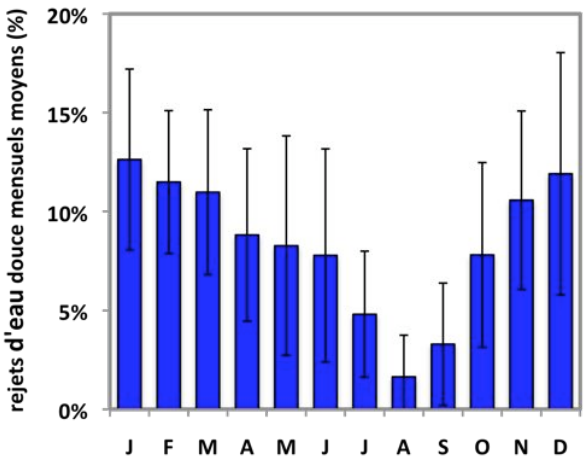


Figure 9 : proportions mensuelles moyennes des rejets annuels d'eau douce sur la période 1966-2006 (GIPREB, communication personnelle)

La salinité des eaux de l'étang varie donc fortement selon les volumes d'eau turbinés, la période de l'année mais aussi la proximité avec la centrale hydroélectrique et la profondeur de la colonne d'eau. Elle varie globalement depuis 2006 entre 8 et 25 en surface et entre 20 et 36 au fond. Les salinités maximales sont atteintes pendant les mois d'été, les minimales en hiver et dans la zone Nord du Grand Etang. Des valeurs extrêmes ont été observées en 1977 et 1978 (la centrale rejette entre 7.5 et 6.5 fois le volume de l'étang) avec une salinité moyenne de surface dans le Grand Etang entre 2 et 8.

Stratification haline

Les fortes différences de salinité entre surface et profondeur entraînent une stratification haline de la colonne d'eau avec une masse d'eau plus douce en surface, en connexion avec le compartiment atmosphérique, et une masse d'eau plus salée et plus dense au fond isolée de l'atmosphère et connectée avec le compartiment sédimentaire (Figure 10). Cet état stratifié évolue au cours du temps selon les conditions de vent et les volumes d'eau turbinés par la centrale. La réhomogénéisation de la colonne d'eau a lieu occasionnellement lors de brassage par forts coups de mistral (vent de nord) ou de vent de sud et sud-est. Les observations montrent que des vents supérieurs à 7-8 $m.s^{-1}$ entraînent la déstratification de la colonne d'eau (Nerini, 2001).

Oxygène

Avant 1966 les mesures d'oxygène dans la colonne d'eau (jusqu'à 6 m de profondeur) reportaient des concentrations globales proches de la saturation (96-101 %) avec des valeurs maximales de 150 % pendant les mois d'hiver en surface et minimales de 60 % pendant les mois d'été (Minas, 1961 ; Minas, 1973). Aucune donnée n'est disponible avant 1966 dans les fonds supérieurs à 6 m, mais il n'est pas impossible que des épisodes d'hypoxie ou d'anoxie s'y soient produits.

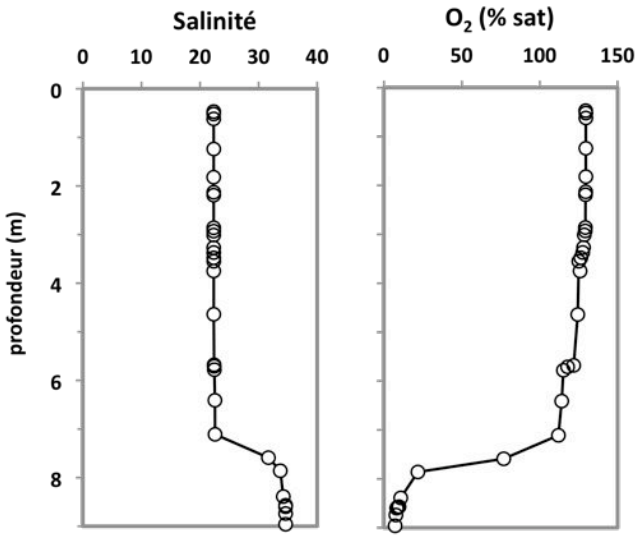


Figure 10: Profils de salinité et d'O_2 dissous (en % de saturation) dans la colonne d'eau dans la zone profonde du Grand Etang mesurés le 15 juillet 2009.

Depuis 1966, les épisodes d'anoxie sont récurrents dans l'étang de Berre (Gouze, 2008). Nerini (2001) montre qu'entre 1996 et 1999, lorsque la colonne d'eau est stratifiée, la couche d'eau de fond présente une anoxie totale et une forte salinité (25-32) lorsque les turbinages sont faibles

ou nuls. Cet état correspond à 97% des observations de mai à octobre et à 40 % des observations totales. Lorsque les turbinages sont forts et le vent faible, la colonne d'eau reste stratifiée avec les eaux de fonds hypoxiques (0-25 % d'oxygène) et saumâtres (salinité 20-25). Cet état correspond à 80 % des observations de octobre à avril et à 34 % des observations totales. Lorsque le vent est fort (> 7-8 m/s), et quelque soient les débits de turbinage de la centrale et la période de l'année, la colonne d'eau est homogène avec une salinité saumâtre (13-19) et une saturation en oxygène. Cet état correspond à 19 % des observations totales. Les états transitoires correspondent au passage d'une colonne d'eau stratifiée à homogène sous l'action du vent (4 % des observations totales) ou à la re-stratification de la colonne d'eau après la fin d'un épisode de vent fort (4 % des observations totales). Le temps nécessaire pour que la colonne d'eau passe d'un état stratifié à un état homogène est de une à quelques heures, et le temps pour que la colonne d'eau soit à nouveau stratifiée nécessite moins de 24 h.

Depuis 2006, les mesures prises sur les rejets hydroélectriques ont permis de diminuer la fréquence et la durée des épisodes d'anoxie (Nerini, 2011). Cependant, ces épisodes restent encore fortement présents. En effet, le suivi des conditions physicochimiques de la colonne d'eau dans le Grand Etang réalisé par EDF depuis 2006 sur trois stations automatiques (SA1 au nord, SA2 au centre et SA3 au sud) montrent qu'en 2008 et 2009 (EDF, communication personnelle) les eaux de fonds de l'étang ont été anoxiques ou hypoxiques (O_2 < 25 %) environ 35 % du temps et bien oxygénée (O_2 > 75 %) environ 14 % du temps. La moitié du temps les conditions d'oxygénation oscillent entre 25 et 75 % de la saturation (exemple de SA-3 en 2009, Figure 11).

Les profils des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau réalisée par le GIPREB sur 12 sites suivis mensuellement depuis 2005, montrent que les conditions hypoxiques ou anoxiques concernent ponctuellement la couche de la colonne d'eau inférieure à 4-5 m et de manière quasi-permanente la couche inférieure à 6-7 m. La surface de l'étang concernée par la problématique d'anoxie occasionnelle ou permanente correspond à environ 40 % de la superficie de l'étang (GIPREB, 2002).

Nutriments

La composition géochimique du bas de la colonne d'eau évolue en lien avec l'activité biologique dans la colonne d'eau et les sédiments, les conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau et les échanges avec les eaux interstitielles des sédiments. En absence d'oxygène, la minéralisation de la matière organique par les microorganismes hétérotrophes fait intervenir d'autres oxydants présents dans la colonne d'eau (ex : NO_3^-, NO_2^- et SO_4^{2-}) entrainant la diminution de leur concentrations. Ce cas s'applique particulièrement à NO_3^- et NO_2^- en faibles concentrations dans les eaux, alors que les concentrations en SO_4^{2-} sont généralement suffisamment élevées pour

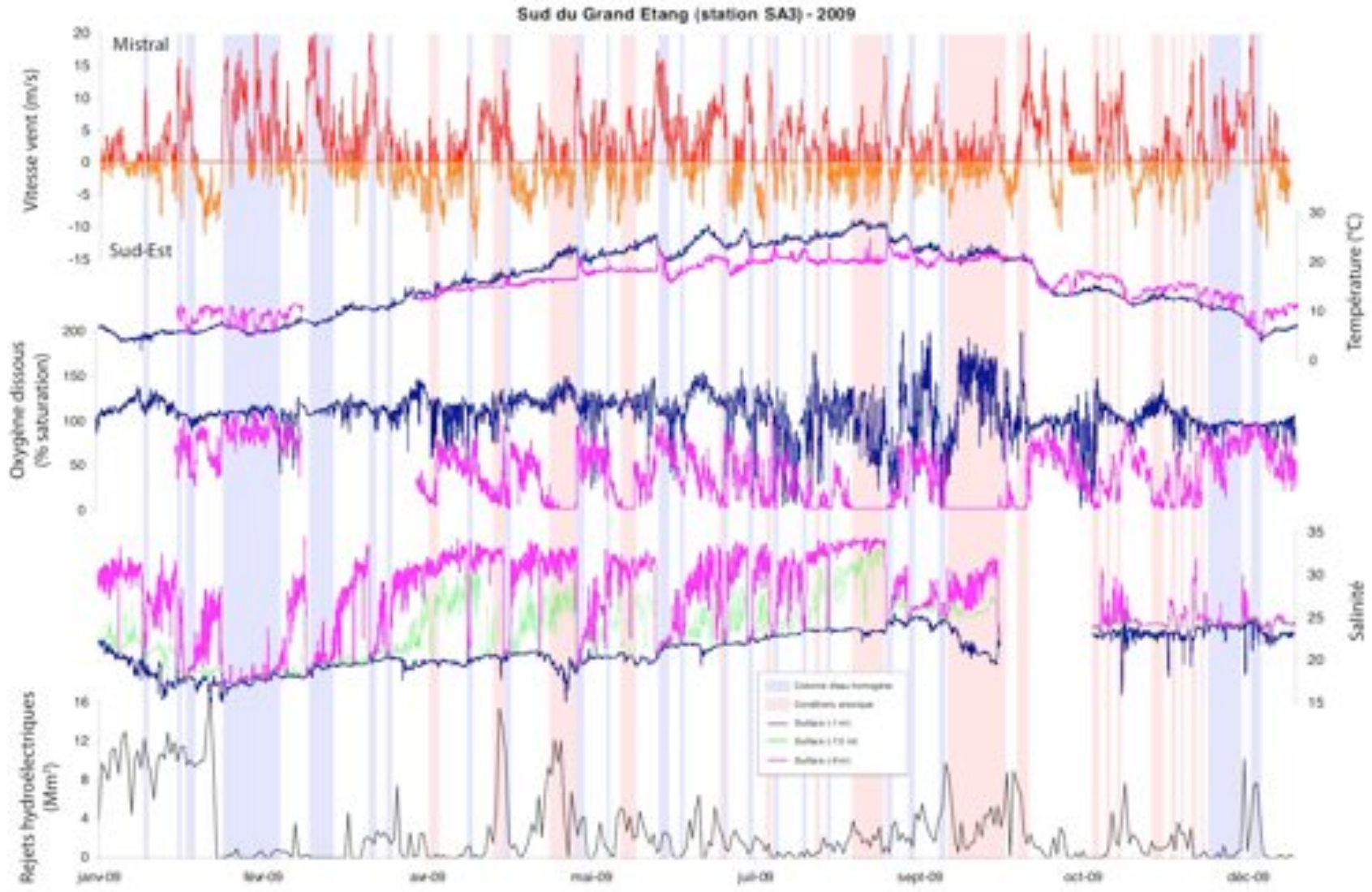


Figure 11 : Evolution temporelle de température, salinité et oxygène dissous à différentes profondeurs dans la colonne d'eau dans le sud du Grand Etang en 2009 (EDF, communication personnelle). Ces paramètres sont mesurés toutes les 30 minutes. Les rejets hydroélectriques d'eau douce quotidiens (EDF, communication personnelle) ainsi que les vitesses et directions du vent à la station météorologique de Marignane (Météo France) sont aussi reportées.

qu'elles ne soient pas affectées dans la colonne d'eau. Aussi, en conditions anoxiques ou hypoxiques, les espèces réduites présentent dans les eaux interstitielles (ex : Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, PO_4, H_2S) peuvent diffuser depuis les sédiments vers la colonne d'eau et atteindre des concentrations relativement importantes dans la colonne d'eau.

Quelques informations sur les échanges au niveau de l'IES peuvent être obtenues à partir du suivi mensuel des concentrations en NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+ et ΣPO_4 dans le bas de la colonne d'eau réalisé par le GIPREB depuis 1994 (Figure 12). Dans le nord et le sud du Grand Etang et dans l'étang de Vaine ces concentrations montrent de fortes fluctuations. Les valeurs maximales de NO_2^- et NO_3^- correspondent aux mois de décembre et janvier lorsque les apports en nutriment sont forts, la productivité primaire minimum et l'oxygénation maximale. Les valeurs minimales ou nulles correspondent aux périodes estivales lorsque la production primaire est forte et les conditions anoxiques plus présentes. Les concentrations maximales en NH_4^+ et ΣPO_4 sont généralement rencontrées en août et septembre, en fin de période estivale.

Ces changements de la composition géochimique du fond de la colonne d'eau reflètent sans doute des modifications des flux à l'IES et indiquerait donc l'importance du rôle des sédiments dans le cycle des nutriments dans l'étang de Berre. Cependant, à ce jour aucune estimation de ces flux n'a encore été réalisée.

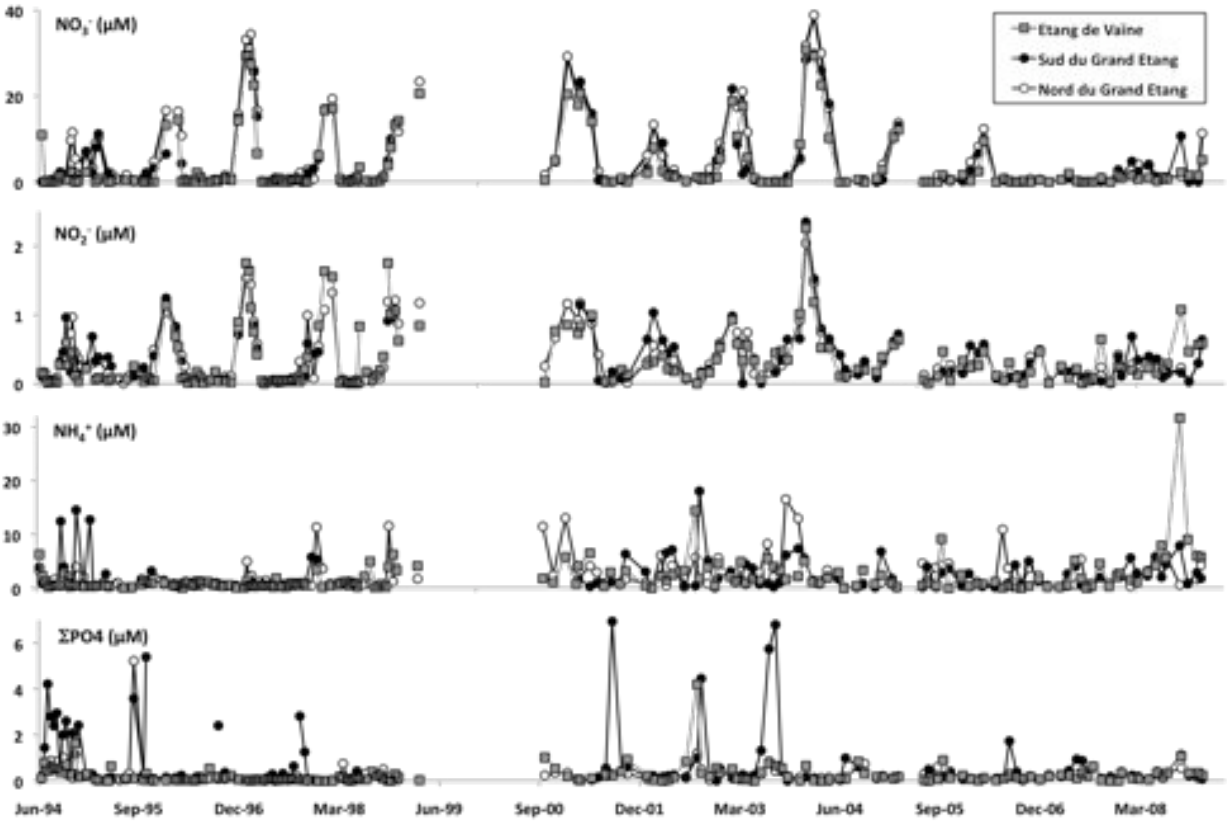


Figure 12 : évolution des concentrations de NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+ et ΣPO_4 dans le fond de la colonne d'eau dans l'étang de Vaïne, la partie Nord et Sud du Grand Etang entre juin 1994 et mai 2008 (Gipreb, communication personelle).

I-3.3.2. Influence sur le compartiment sédimentaire

Avant 1966, les fonds de l'étang de Berre étaient constitués de limons et argiles (> 90 %) dans les zones centrales du Grand Etang et de l'Etang de Vaïne constitués à 35-45 % de carbonates (Roux, 1964 ; Roux, 1983). Les rives étaient caractérisées par des fonds sableux avec la présence de gravier le long du cordon du Jaï, au niveau du haut fond séparant le Grand Etang et l'étang de Vaïne et à l'embouchure de l'Arc. Localement la présence de coquilles ou débris coquillers pouvaient contribuer significativement à la masse totale de sédiment (Chevalier, 1917 ; Roux, 1964 ; Roux, 1983). La composition minéralogique des argiles était dominée par l'illite, la smectite et la kaolinite (Chamley, 1977). Les zones Nord se caractérisaient par les dépôts de matières provenant de l'Arc, la Touloubre, et les canaux d'irrigation du canal de Craponne et des Alpilles. La partie Sud du Grand Etang, était caractérisée par des particules d'origine rhodanienne pénétrant par le chenal de Caronte.

La mise en œuvre du canal hydroélectrique a entrainé d'énormes apports de matières en suspension (MES) qui se sont accumulés dans l'étang. Ces MES proviennent essentiellement du lessivage des « terres noires » du bassin versant moyen de la Durance et à un degré moindre des roches endogènes du bassin supérieur alpin (Alary, 1998). Elles sont constituées d'argiles ou de limons fins dû à la succession de retenues le long de la Durance qui favorise le dépôt des particules plus grossières, et aux quotas interdisant le rejet des eaux dans l'étang lorsque la charge particulaire est trop importante (induisant un tri granulométrique des MES rejetées, les particules les plus grossières étant plus présentes lors d'épisode de crue et de forte charge particulaire). Ces MES sont aussi fortement carbonatées (35 %) mais constituées essentiellement d'illite et de chlorite (Chamley, 1977 ; Roux, 1983). Les teneurs en contaminants de ces matières en suspension sont faibles (Giorgetti, 1981 ; Bouchard 1981) en lien avec la faible industrialisation du basin versant de la Durance. Cependant, ces particules contiennent naturellement des teneurs assez élevées en certains éléments traces (ex : Cr) qui sont intégrés à la matrice minérale (Alary, 1998).

Une étude sur la minéralogie, la granulométrie et la composition chimique des sédiments de surface de l'étang de Berre menée en 1976 sur une centaine de site, montre que l'essentiel des dépôts de ces MES a lieu au nord du Grand étang (Chamley, 1977 ; Giorgetti, 1981 ; Roux, 1983). Des travaux sur les taux de sédimentation basés sur des relevés topographiques des fonds de l'étang montrent une forte augmentation de la sédimentation globale dans la partie Nord du Grand Etang de 0.64±0.17 $cm.a^{-1}$ (entre 1925 et 1962) à 1.48±0.42 $cm.a^{-1}$ (entre 1966 et 1992), alors que ces taux de sédimentation restent constants dans la partie centrale et sud du Grand Etang pour les mêmes périodes (0.62±0.15 $cm.a^{-1}$ entre 1925 et 1962 et 0.71±0.11 $cm.a^{-1}$ entre 1966 et 1992 ; Garlan, 1992).

La sédimentation des MES dans la partie nord de l'étang est favorisée par la présence d'un bassin de délimonage sous-marin de 800 ha à la sortie de la centrale (constitué de 2 digues perpendiculaires de 250 et 575 m de long) destiné à diminuer l'énergie hydraulique des eaux. Jusqu'en 1980, l'efficacité de piégeage de ce bassin est estimé à 55-63 % à partir de relevés topographiques (Roux, 1983) mais semblerait diminuer après 1982 (Garlan, 1992). Des travaux réalisés par Jérôme (1984) estime que jusqu'à 30 % des MES apportée par la centrale peuvent sortir de l'étang de Berre par le chenal de Caronte. L'absence de sédimentation significative dans la partie sud s'expliquerait par la stratification de la colonne d'eau, « les eaux douces limoneuses glissant sur les eaux salées sans se mélanger » (Roux, 1983).

En 2010, la quantité totale de matière en suspension déversée dans l'étang de Berre depuis 1966 s'élève à environ 16 Mt (GIPREB, communication personnelle). L'essentiel s'est déposé dans la partie Nord du Grand Etang ou l'épaisseur du dépôt atteint plusieurs mètres à proximité de l'exutoire de la centrale et diminue progressivement en descendant vers le sud. Ce dépôt important de particules a entrainé le recouvrement des fonds naturels dans la partie Nord de l'étang de Berre.

I-3.3.3. Impact sur les écosystèmes

Après la mise en service de la centrale hydroélectrique, les écosystèmes benthiques ont été fortement dégradés soit par les fortes variations de salinité qu'ils n'ont pu supporter, soit par l'apparition de conditions hypoxiques ou anoxiques ou soit par leur recouvrement par les MES déposées dans le nord du Grand Etang.

En 1963, avant la mise en service du canal EDF, l'étang de Berre était à 80 % occupé par une biocénose dite de sables vaseux de mode calme (SVMC) normale ou appauvrie dans la zone centrale (Figure 13). Les rivages Est, Nord et Ouest de l'étang étaient occupés par des herbiers de zostères (*Zostera noltii)* jusqu'à des profondeurs de 4-5 m et des moulières (*Mytilus galloprovincialis)* localement. La plage du Jaï, était composée d'un peuplement de Sables fins bien calibrés (SFBC) et plus en profondeur d'une biocénose de sables fins de hauts niveaux (SFHN) particulièrement riche et caractérisée par un faciès à *Lentidium mediterraneum*. L'étang de Berre présentait alors un peuplement marin (Stora et Arnoux, 1983 ; Stora et al., 1995).

En 1972, soit six ans après la mise en service de la centrale, la quasi-totalité du centre du Grand Etang était caractérisée par l'absence de macrobenthos et le pourtour occupé par un assemblage lagunaire euryhalin et eurytherme (LEE) normal ou dégradé (Stora et Arnoux, 1983). La zone SVMC était réduite à l'entrée du canal de Caronte. Cette répartition des biocénoses s'est globalement maintenue jusqu'à aujourd'hui, avec une légère recolonisation progressive depuis les rivages vers des parties plus centrale du grand étang par un assemblage de LEE dégradé. La

zone centrale du grand étang restent cependant très fortement dégradée (Figure 13) et correspond à la zone ou les conditions d'anoxie prédominent.

Les rejets hydroélectriques ont donc entrainé une forte diminution de la biodiversité et de la biomasse de l'écosystème benthique et il semblerait que les réglementations sur les rejets adoptés en 2005 ne soit pas suffisants pour permettre à la macrofaune benthique de se reconstituer. Ceci est par ailleurs appuyé par l'observation d'épisodes de recolonisation qui se sont produits ponctuellement lorsque les conditions étaient plus favorables. Par exemple, en 1990, après une période de sécheresse de 2 ans ayant entrainée une diminution significative des volumes d'eau turbinée (arrêt des rejets d'eau douce pendant 7 mois), la zone centrale de l'étang a été recolonisée par un assemblage LEE normal et uniquement dégradé en zone profonde (GIPREB, 2002). Si cet assemblage a disparu dès la réaugmentation des volumes turbinés en 1993, cet épisode a montré la capacité de recolonisation des écosystèmes benthiques de l'étang de Berre dans des conditions plus favorables.

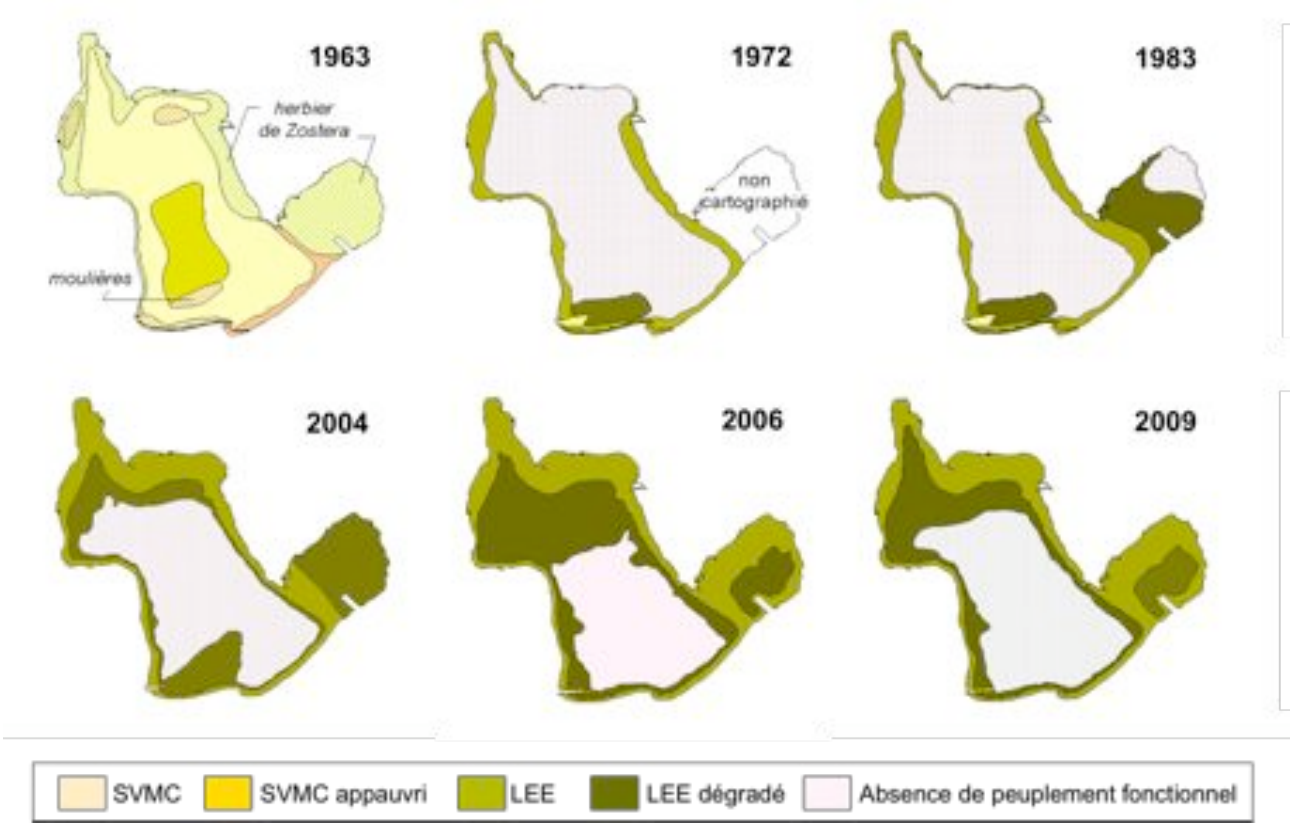


Figure 13 : évolution des assemblages biocénotiques des fonds de l'étang de Berre entre 1963 et 2009 (Gipreb, communication personnelle)

I-4. Apport de ce travail de thèse

Les études antérieures montrent que l'étang de Berre présente des caractéristiques de milieu côtier naturel perturbé en cours de réhabilitation. Cependant, des informations sont encore manquantes pour évaluer les problématiques associées à la présence d'ETM dans les sédiments.

Tout d'abord, s'il a pu être montré que la contamination des sédiments a globalement diminué, aucune étude n'a quantifiée cette diminution en lien avec les politiques de réglementation sur les rejets industriels ou avec l'influence qu'on eu les dépôts de limon dans la partie Nord du Grand Etang. Ce travail, effectué à partir d'une compilation de données historiques et de carottages, fait l'objet du chapitre III.

Ensuite, malgré les diminutions de la contamination des sédiments de surface ces dernières décennies, les sédiments contiennent toujours localement des concentrations encore importantes d'ETM qui peuvent être relargués dans la colonne d'eau et aller à l'encontre des efforts mis en place pour améliorer la qualité des eaux. Les conditions physicochimiques particulières de la colonne d'eau (stratification et anoxie) ont une influence marquée sur les échanges benthiques de nutriments à l'interface eau/sédiment et il en est sûrement de même pour les ETM. L'évaluation des processus biogéochimiques contrôlant la mobilité des ETM présent dans les sédiments de l'étang de Berre, ainsi que leur potentiel relargage vers la colonne d'eau selon les conditions d'oxygénation fait l'objet du Chapitre IV. L'influence d'une réoxygénation probable de la colonne d'eau dans la zone profonde du Grand Etang est aussi discutée.

Enfin, les problématiques du transfert de contaminants depuis les sédiments vers le compartiment biologique et jusqu'au niveaux supérieurs du réseau trophiques sont particulièrement importantes dans une zone telle que l'étang de Berre où l'activité de pêche est importante. La première étape pour comprendre les risques liés à la présence de sédiments contaminés nécessite l'estimation de la fraction biodisponible des ETM dans les sédiments et de leur bioaccumulation dans les organismes biologiques. Ce travail a été initié dans le cadre de cette thèse et est présenté dans le Chapitre V. Ce chapitre présente aussi un premier travail sur l'estimation du stress que subissent les organismes benthiques par l'utilisation de biomarqueurs.

BIBLIOGRAPHIE

Accornero, A., Gnerre, R., Manfra, L., 2008. Sediment concentrations of trace metals in the Berre lagoon (France): An assessment of contamination. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 54, 372-385.

Alary, C., 1998. Mécanismes et bilans de l'érosion dans un bassin versant méditerranéen amenage : le cas de la Durance (S-E France). Université Aix-Marseille III, p. 317.

Arfi, R., 1989. Annual cycles and budget of nutrients in Berre lagoon (Mediterranean sea, France). Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologie 74, 29-49.

Arfi, R., 1991. Etang de Berre 1990 - Suivi exceptionnel du milieu. Qualité des eaux: hydrologie, matériel particulaire et plancton. Rapport de Convention Agence de l'eau RMC, 156.

Blanc, F., Coste, B., Minas, H.J., Szekielda, K.H., 1967. Distribution et corrélations des principaux facteurs hydrobiologiques dans un milieu de forte production organique (Etang de Berre). Marine Biology 1, 43-55.

Bouchard, P., 1981. Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 1ère partie: La pollution organique. Université de Marseille, p. 176.

Campiano, D., 1977. Pêcheurs, Pêche, Pollution. Secrétariat permanent pour les problèmes de pollution industrielle de la région, p. 49.

Catsiki, A.-V., 1980. Contribution à l'étude de la contamination des peupleuments benthiques de l'étang de Berre par les métaux (Mercure, Cuivre, Zinc, Plomb). Science de la Mer et de l'Environnement. Université Aix-Marseille II.

Chamley, H., 1977. Minéralogie des sédiments superficiels de l'étang de Berre - état 1976. Laboratoire de géologie marine et de sédimentologie appliquée, Université de la Méditerranée.

Chevallier, A., 1917. L'étang de Berre. Annales de l'institut océanographique Tome 7, 1-91.

Durand, N., Martin, L., Razafindrakoto, E., Hervouet, J., 2011. Hydrodynamique de l'Etang de Berre : un facteur clé de l'écosystème, Lagun'R Recherche et Restauration. Rencontre scientifique autour de l'étang de Berre., Europôle de l'Arbois, Aix-en-Provence, France.

EDF-GIPREB, 2009. Suivi physique et écologique de l'étang de Berre. Bilan semestriel - Mai 2009, p. 160.

Fiandino, M., Martin, C., 2004. Flux de matières en suspension des fleuves côtiers se jetant dans l'Etang de Berre (Bouches-du-Rhône, France) : Barrages et étangs. Houille Blanche 4, 97-101

Galgani, F., Senia, J., Guillou, J.L., Laugier, T., Munaron, D., Andral, B., Guillaume, B., Coulet, E., Boissery, P., Brun, L., Bertrandy, M.C., 2009. Assessment of the Environmental Quality of French Continental Mediterranean Lagoons with Oyster Embryo Bioassay. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 57, 540-551.

Garlan, T., 1992. Evolution de la bathymétrie de l'étang de Berre. Service hydrographique et océanographique de la marine p. 44.

Gide, A., 1991. Les sources de pollution de l'étang de Berre, Faculté de Pharmacie de Marseille. Université d'Aix-Marseille, p. 178.

Giorgetti, C., 1981. Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2ème partie: la pollution inorganique. Université de Marseille, p. 132.

GIPREB, 2002. Etang de Berre. Bilan des connaissances - Etat de santé du milieu, p. 32.

Gouze, E., 2008. Bilan de matière de l'étang de Berre. Influence des apports des tributaires et des processus de régénération dans le maintien de l'eutrophisation. Université de la Méditerranée - Aix Marseille II, Marseille, p. 386.

Gouze, E., Raimbault, P., Garcia, N., Bernard, G., Picon, P., 2008. Nutrient and suspended matter discharge by tributaries into the Berre Lagoon (France): The contribution of flood events to the matter budget. Comptes Rendus Geosciences 340, 233-244.

Gouze, E., Raimbault, P., Garcia, N., Picon, P., 2008. Nutrient dynamics and primary production in the eutrophic Berre Lagoon (Mediterranean, France). Transitional Waters Bulletin 2, 17-40.

Jerôme, C., 1984. Evolution récente des sédiments de l'étang de Berre, Faculté des sciences de Luminy. Université Aix-Marseille II, Marseille, p. 141.

Kim, K., Travers, M., 1997. Les nutriments dans l'étang de Berre et des milieux aquatiques contigus (eaux douces, saumâtres et marines, Méditerranée NW)-2: les nitrates. Marine Nature 5, 21-34.

Kim, K., Travers, M., 1997. Les nutriments dans l'étang de Berre et des milieux aquatiques contigus (eaux douces, saumâtres et marines, Méditerranée NW)-4: les nitrites. Marine Nature 5, 65-78.

Mars, P., 1948. Contribution à l'étude écologique d'un étang méditerranéen, malacologie de l'étang de Berre, Université Aix-Marseille.

Mars, P., 1961. Recherches sur quelques étangs du littoral méditerranéen français et sur leur faunes malacologiques, Paris.

Minas, M., 1961. Quelques données hydrologiques sur l'étang de Berre. Recueil des travaux de la Station Marine d'Edoume 23, 5-17.

Nerini, D., Durbec, J.P., Manté, C., 2000. Analysis of oxygen rate time series in a strongly polluted lagoon using a regression tree method. Ecological Modelling 133, 95-105.

Nerini, D., 2011. Interprétation statistique des indicateurs de la qualité de l'écosystème, Lagun'R Recherche et Restauration. Rencontre scientifique autour de l'étang de Berre., Europôle de l'Arbois, Aix-en-Provence, France.

RNO, 1998. Surveillance du milieu marin. Travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. Edition 1998, in: environnement, I. (Ed.). Ifremer.

Roux, M.R., 1964. Les sédiments de l'étang de Berre. Récents travaux de la Station Marine d'Endoume 35, 275-285.

Roux, R.M., 1983. L'étang de Berre - sédiments et dynamique sédimentaire. Centre national pour l'exploitation des océans, p. 64.

Schaeter, D., 1954. Contribution à l'étude hydrologique de l'étang de Berre. Bulletin de l'Institut Océanographique 1048.

Stora, G., Arnoux, A., 1983. Effect of large freshwater diversions on benthos of a mediterranean lagoon. Estuaries 6, 115-125.

Stora, G., Arnoux, A., Galas, M., 1995. Time and spatial dynamics of Mediterranean lagoon macrobenthos during an exceptionally prolonged interruption of freshwater inputs. Hydrobiologia 300/301, 123-132.

Travers, M., Kim, K., 1997. Les nutriments dans l'étang de Berre et des milieux aquatiques contigus (eaux douces, saumâtres et marines, Méditerranée NW)-1: les phosphates. Marine Nature 5, 21-34.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Différentes techniques de prélèvement et outils analytiques ont été utilisés durant ce travail pour caractériser les sédiments, les eaux et les organismes benthiques. Ce chapitre décrit l'ensemble de ces techniques de manière brève. Les analyses les plus spécifiques ou celles pour lesquelles une méthodologie a du être mise en place ou affinée au CEREGE sont décrites plus précisément en annexe.

Les techniques de prélèvement sont présentées dans la Partie II-1, les techniques de caractérisation de la phase solide des sédiments sont présentées dans la Partie II-2, et les parties II-3, II-4 et II-5 décrivent les techniques analytiques utilisées pour la phase solide, le compartiment biologique et la phase dissoute respectivement.

Les modèles géochimiques utilisés au cours de ce travail ne sont pas repris ici. Pour leur connaissance et compréhension, des références bibliographiques seront apportées au fur et à mesure dans la discussion.

PARTIE II-1 - PRELEVEMENTS

Les stratégies de prélèvement ont été choisies au mieux d'après les espèces chimiques recherchées et des processus étudiés. Elles peuvent ainsi renvoyer à différentes échelles spatiales (du µm au mètre) et de temps (de l'instantanée à l'intégration sur un mois).
L'ensemble des campagnes terrain et des travaux réalisées sur l'étang de Berre (prélèvement, plongées, profils physicochimiques dans la colonne d'eau) ont été réalisés en collaboration l'équipe du GIPREB : G. Bernard, N. Mayot et R. Grisel.

II-1.1. Prélèvement de sédiment et d'organismes à la benne « orange peel »

Une benne orange peel (Figure 14.A) a été utilisée pour prélever la couche superficielle des sédiments (environ les 5 premiers cm) ainsi que les organismes qui y vivent. Une fois la benne déployée, elle est remontée sur le pont du bateau et ouverte dans un seau pour prélever les sédiments et réaliser des mesures de pH et de potentiel d'oxydo-réduction (Figure 14.B). Les organismes sont récupérés par tamisage du contenu de la benne sur un tamis de 1 mm (Figure 14.C et .D).



Figure 14 : Photographies de la benne orange peel (A) utilisée pour le prélèvement de sédiment de surface (B) et d'organismes après tamisage (C et D).

II-1.2. Prélèvement de sédiment et d'eau interstitielle au moyen de carottes de sédiments

Les carottes de sédiment ont été prélevées par plongée à l'aide de tubes en polycarbonates et de bouchons coiffants (Figure 15.A). Les tubes utilisés pour les profils AVS/SEM et pour les profils de pH/Eh sont percés de trous avec une résolution verticale de 1.5 cm pour permettre l'introduction de sonde ou seringue de prélèvements (les trous sont recouverts de ruban adhésif lors du carottage).
Les carottes utilisées pour la récupération des eaux interstitielles sont transportées le plus vite possible dans une caisse réfrigérée au laboratoire où elles sont placées dans une boite à gant purgée à l'azote. Elles sont découpées en tranches de 0.5, 1 ou 2 cm, chacune étant placée dans un tube de 50 ml (Figure 15.B), puis centrifugée (3500 rpm, 15 min) sous atmosphère d'azote et

à température contrôlée. L'eau surnageante (environ 20 ml) est aussitôt prélevée au moyen d'une seringue, filtrée à 0.2 µm sur filtres seringues en acétate de cellulose rincés à l'eau milliQ et distribuée dans différents flaconnages selon les analyses à réaliser. L'échantillonnage typique employé pour la caractérisation biogéochimique des eaux est synthétisé dans la Figure 16.

Les carottes ne nécessitant pas de précaution particulière de conservation vis à vis de la présence d'oxygène (ex : analyse des ETM totaux en phase solide) ont été découpées à l'air ambiant.

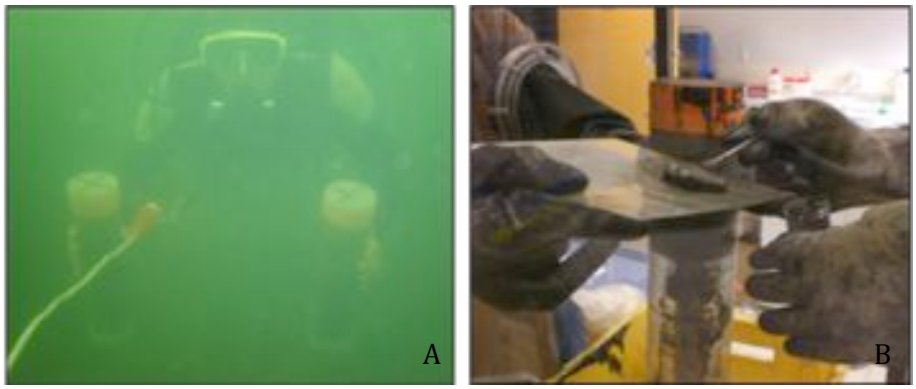


Figure 15 : Photographies des prélèvements de carottes par plongée (A) et de la découpe sous boite à gant (B).

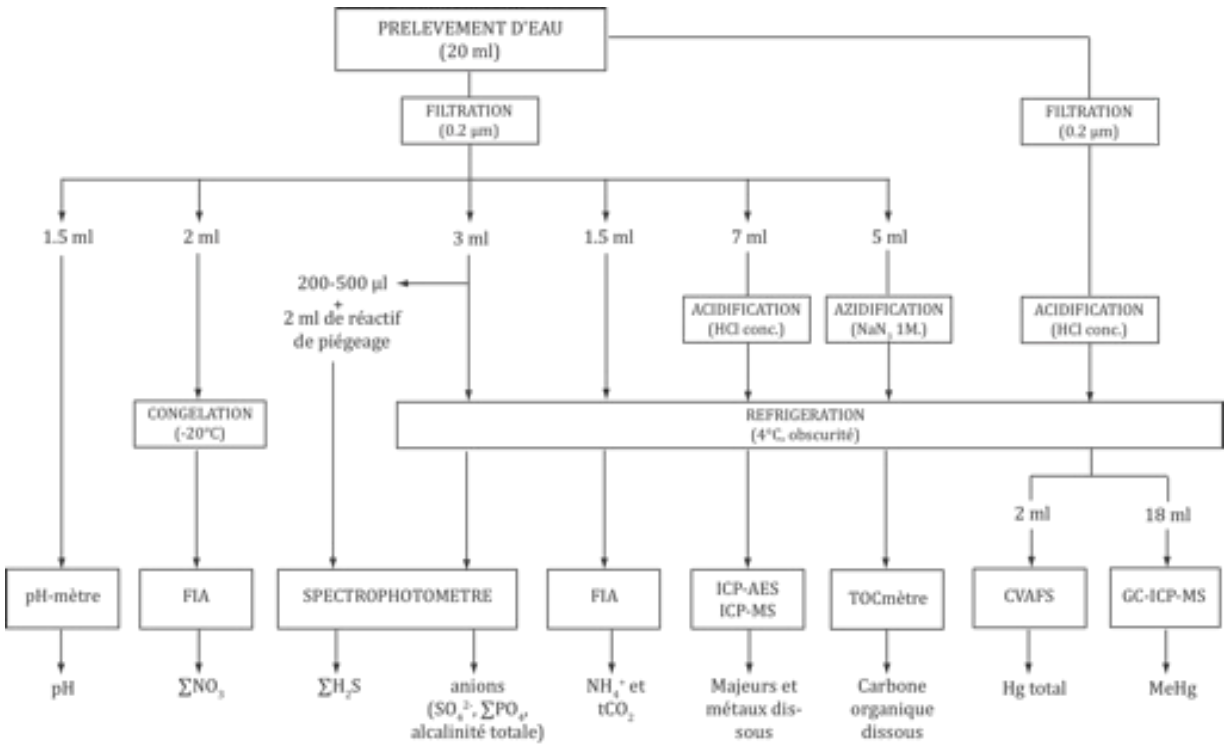


Figure 16 : protocole d'échantillonnage des eaux interstitielles en vue d'une analyse de sa composition géochimique.

II-1.3. Prélèvement des eaux suprabenthiques et interstitielles au moyen de peepers

Les peepers ou dialyseurs sont des dispositifs destinés à échantillonner l'eau interstitielle et l'eau suprabenthique à une résolution centimétrique après équilibration, par diffusion à travers une membrane poreuse, d'une logette remplie d'eau avec le milieu dans lequel il est déployé.

Les peepers utilisés pour ce travail sont composés de deux plaques en méthacrylate (base et couvercle) entre lesquelles une membrane en polycarbonate (0.2 µm) est posée. La base comporte deux séries de 51 logettes disposées côte à côte, espacées verticalement de 0,9 cm et pouvant contenir chacune un volume de 5 mL. Avant utilisation, les plaques sont lavées dans un bain d' HCl 5%. Elles sont rincées à l'eau MilliQ après 3 jours puis chaque logette est remplie à ras-bord avec de l'eau milliQ. La membrane en polycarbonate est déposée sur les logettes et le couvercle fixé (Figure 17.A). Les peepers sont ensuite dégazés sous atmosphère d'azote pendant au moins 15 jours dans une mallette munie d'une valve de surpression et saturée en humidité.

Les peepers sont conservés sous azote le plus longtemps possible jusqu'à leur insertion au 2/3 dans le sédiment par des plongeurs (Figure 17.B). Ils sont laissés s'équilibrer avec le milieu durant un minimum de trois semaines (Carignan, 1984). Une fois ce délai écoulé, les peepers sont récupérés par des plongeurs et replacés aussitôt dans la malle dégazée sous azote. Au laboratoire, la membrane recouvrant les logettes est percée avec une seringue et le contenu de la logette prélevé (Figure 17.C), filtré à 0.2 µm et réparti entre différents flaconnages selon le protocole de la Figure 16. L'interface eau/sédiment est déterminée (± 1 cm) par visualisation sur la membrane (Figure 17.D).

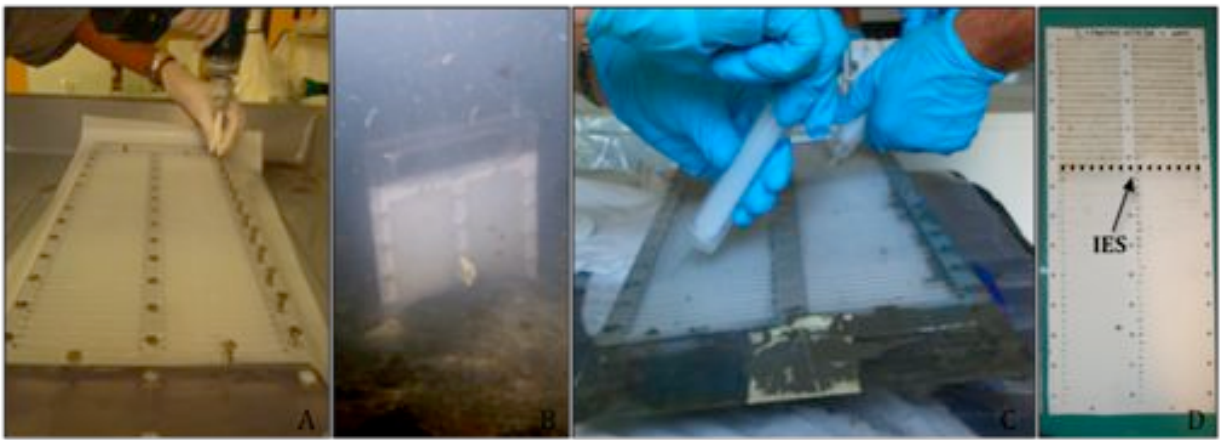


Figure 17 : Photographies de (A) la préparation des peepers, (B) du déploiement dans le sédiment, (C) de la récupération des eaux dans les logettes et (D) de la visualisation de l'interface eau/sédiment (IES).

II-1.4. Prélèvement d'eau suprabenthique au moyen de SUSANE

Le SUSANE (Suprabenthic Sampler for Nearshore Environments) est un dispositif imaginé par Radford-Knoery et al. (2007). Il permet un échantillonnage simultané du bas de la colonne d'eau avec une résolution allant du centimètre à la dizaine de centimètre. Le dispositif SUSANE utilisé

est un prototype de l'IFREMER qui se compose d'un mât vertical repliable auquel est fixé à des hauteurs choisies des capillaires de prélèvement en Teflon. Chaque capillaire est relié à une seringue de 50 ml connectée à un système d'aspiration déclenché par l'envoi d'un messager depuis le bateau (Figure 18). Avant déploiement, les parties en contact avec les échantillons (capillaire et seringue) sont nettoyées à l'éthanol 30 %, remplies d'HCl à 1% pendant une nuit, puis de nouveau rincées à l'eau milliQ et conservées ainsi jusqu'au déploiement. Les seringues se remplissent en environ 1 minute une fois l'aspiration enclenchée. Au laboratoire, les échantillons sont filtrés à 0.2 µm et distribués dans différents flaconnages selon le protocole présenté dans la Figure 16.

Dans le cadre de ce travail, 12 capillaires de prélèvement étaient fixés entre 0 et 40 cm (h = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12.5, 17.5, 25 et 40 cm). Lors du premier déploiement, le premier capillaire situé théoriquement à 1 cm au dessus de l'interface s'est enfoncé dans les sédiments (capillaire et seringue remplis de sédiment) et cet échantillon n'a pas été traité par la suite.

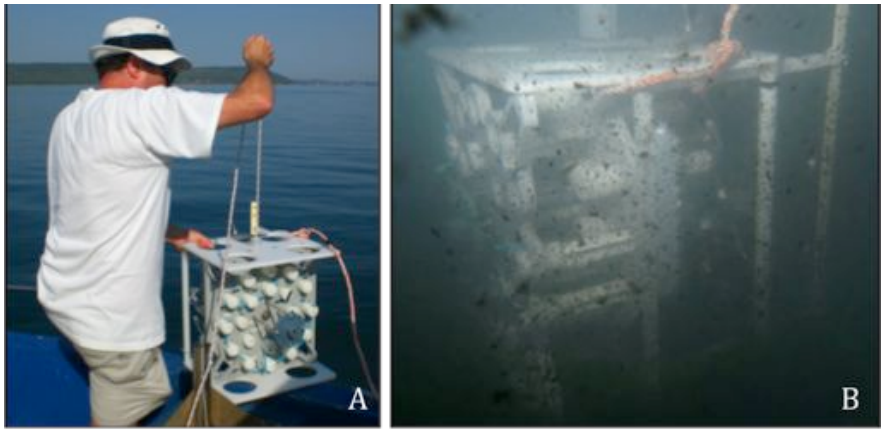


Figure 18 : Photographies du dispositif SUSANE sur le pont (A) et en déploiement dans le bas de la colonne d'eau (B).

II-1.5. La technique des DGTs

La technique des DGTs (Diffusive Gradients in Thin-films) (Davison et Zhang, 1994) repose sur la mesure des flux diffusifs d'espèces dissoutes de la solution extérieure vers une couche fixatrice située dans le dispositif et dans laquelle ils se concentrent. Ils consistent en un assemblage d'une couche de gel contenant une résine échangeuse d'ion (= la couche fixatrice, Chelex 100), d'une couche de gel diffusif et d'une membrane protectrice (Figure 19). Le tout est maintenu en place dans un support en Perpex, présentant une fenêtre d'ouverture au niveau de la membrane.

La résine Chelex constitue un puits pour les métaux de transition qui ont une grande affinité pour les groupes fixateurs $-CH_2N(CH_2COO^-)_2$. Pendant le déploiement dans une solution ou un sédiment, il se crée un gradient de concentration entre la couche de résine et le milieu extérieur

qui va induire une diffusion des ETM à travers la membrane et la couche de gel diffusif et induire leur accumulation dans la résine au cours du temps.

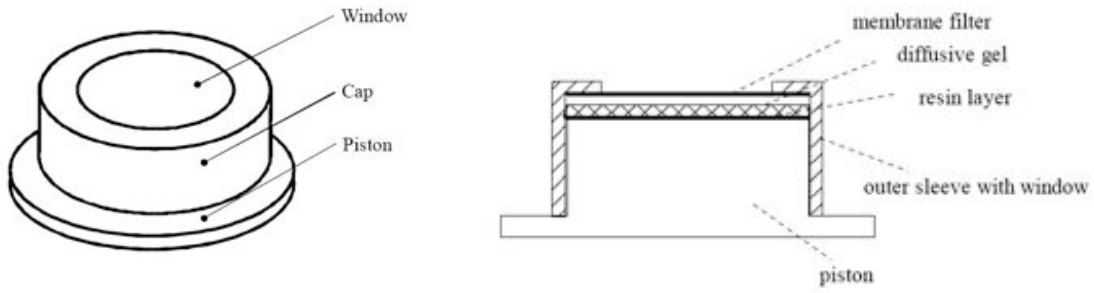


Figure 19 : représentation schématique des différentes couches présentes dans une DGT

II-1.5.1. Théorie de la DGT en milieu ouvert

Dans un milieu ouvert et bien homogénéisé (ex : colonne d'eau), le réservoir d'ETM est infini et leur concentration est supposée constante au cours du temps. Dans ce cas, le gradient de concentration entre la solution et la résine est linéaire et constant, et le flux de métal (J_{DGT} en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) peut être calculé à partir du temps de déploiement de la DGT (t en s) et de la quantité de métal accumulé dans la résine (M en mol) selon l'équation II-1.

$$J_{DGT} = \frac{M}{At} = \frac{C_{elution}(m_{HNO3} + m_r)}{At} \qquad \text{(Equation II-1)}$$

où M est déterminé par analyse d'une solution d'acide nitrique 5% dans laquelle la résine est éluée, A est l'aire de la couche de gel exposée à la solution (en cm^2), $C_{élution}$ est la concentration du métal dans la solution d'élution de la résine ($mol.g^{-1}$), m_{HNO3} est la masse d'acide utilisé pour éluer la résine (en g) et m_r est la masse de la résine (en g) (Zhang et al., 1995).

En supposant que le métal ait le même coefficient de diffusion moléculaire D_m (en $cm^2.s^{-1}$) dans la couche de gel diffusif et dans la membrane (Davison et Zhang, 1994), et en définissant l'épaisseur totale de diffusion Δg (en cm) comme étant la somme des épaisseurs du gel diffusif et de la membrane, le flux de métal de la solution vers la résine de la DGT peut être calculé selon la première loi de diffusion de Fick (équation II-2).

$$J_{DGT} = \phi_d D_m \frac{(C_{DGT} - C_0)}{\Delta g} = \phi_d D_m \frac{C_{DGT}}{\Delta g} \qquad \text{(Equation II-2)}$$

où C_{DGT} est la concentration en métal dans la solution à l'interface solution/DGT (en $mol.cm^{-3}$), C_0 est la concentration en métal dissous dans la couche de gel contenant la résine (en $mol.cm^{-3}$) et ϕ_d est la porosité du gel de diffusion (0.95). Les métaux étant piégés à la surface de la résine, la concentration C_0 est supposée nulle. En combinant les équations II-1 et II-2, il est possible de déterminer la concentration en métal dans la solution (C_{DGT}) selon l'équation II-3.

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{At\phi_d D_m} \qquad \text{(Equation II-3)}$$

Notons cependant, que dans les eaux naturelles les métaux se complexant avec la résine chelex dans les DGT ne correspondent qu'à une fraction des métaux totaux présents en solution. Certaines formes chimiques des métaux sont en effet exclues comme les métaux associés aux larges colloïdes > 100 nm, ne pouvant diffuser à travers les pores du gel diffusif, ou les métaux associés aux complexes forts ou cinétiquement non labiles qui ne seront pas dissociés au niveau de la résine. La mesure DGT intègre donc les concentrations des formes libres du métal mais aussi celle des petits complexes labiles tels que les complexes inorganiques suffisamment petits pour diffuser à travers le gel et suffisamment faibles pour être dissociés au niveau de la résine (Davison and Zhang, 1994 ; Zhang et al., 1998 ; Zhang et Davison, 2000; Unsworth et al., 2005). Cependant, certains complexes organiques faibles peuvent aussi contribuer à l'apport de métaux dans les DGT (Scally et al., 2003 ; Tusseau et al., 2003).

II-1.5.2. Théorie de la DGT dans un sédiment

Le calcul de la concentration par l'équation II-3 nécessite d'être à l'état stationnaire pendant le déploiement. Cette condition est remplie en milieu ouvert (ex : colonne d'eau) dans lequel la concentration ne varie pas car le milieu au contact de la DGT est continuellement renouvelé, mais ce n'est pas le cas dans un milieu poreux tels que les sédiments. Dans ce dernier cas, la DGT entraîne l'appauvrissement de la concentration en métal dans l'eau interstitielle située directement à proximité de sa surface (Zhang et al., 1995 ; Harper et al., 1998, 1999) et l'équation II-3 ne permet pas d'obtenir la concentration du métal dans les eaux interstitielles. En revanche, l'eau interstitielle étant supposée à l'équilibre avec la phase solide qui l'entoure un réapprovisionnement en métal de l'eau interstitielle par des processus de désorption depuis la phase solide peut avoir lieu dépendamment de la labilité des ETM dans les sédiments. La masse de métaux accumulée dans la résine au cours du temps est donc à la fois dépendante de la quantité d'ETM présente dans les eaux interstitielles et du flux de réapprovisionnement depuis la phase solide. Ainsi, la technique des DGT permet d'obtenir de précieuses informations sur les équilibres entre les métaux en phase dissoute et les métaux associés à la phase particulaire.

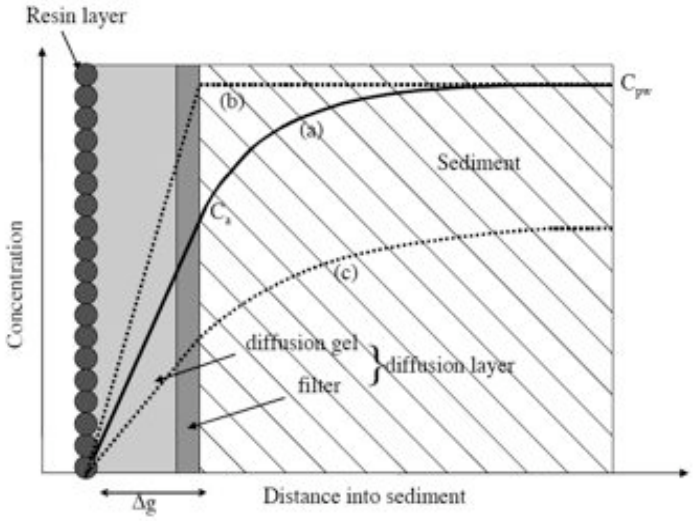


Figure 20: représentation des profils de concentrations d'un ETM dans les différentes couches d'une DGT et dans l'eau interstitielle adjacente pendant un déploiement dans le cas (a) « partiellement soutenu », (b), « soutenu » et (c) diffusif (voir le texte pour explication) (d'après Harper et al., 1999).

Plusieurs scénarios existent en fonction de la réactivité du sédiment (Zhang et al., 1995, Harper et al., 1999) :

(i) le cas « soutenu » où le sédiment est fortement réactif (Figure 20, profil b): le flux de réapprovisionnement en ETM de l'eau interstitielle par la phase solide (par des cinétiques de dissolution ou désorption) est supérieur ou égal à celui imposé par la DGT. Ce cas correspond à celui d'une solution ouverte bien homogénéisée telle que la colonne d'eau. L'état est « quasi-stationnaire », et la concentration du métal à l'interface DGT/eau interstitielle est constante.

(ii) le cas « diffusif » où le sédiment est non réactif (Figure 20, profil c): aucun réapprovisionnement de l'eau interstitielle en ETM depuis les sédiments se produit. L'ETM est apporté à la DGT uniquement par diffusion depuis les zones d'eau interstitielle adjacentes entrainant la diminution de la concentration du métal à l'interface DGT/eau interstitielle et donc la diminution du flux accumulé au cours du temps. Dans ce cas, aucun état stationnaire n'est atteint.

(iii) le cas « partiellement soutenu » (Figure 20, profil a) qui correspond à un réapprovisionnement en ETM de l'eau interstitielle mais avec un flux plus faible que celui imposé par la DGT. Il en découle une diminution de la concentration du métal à l'interface DGT/eau interstitielle et du taux d'accumulation d'ETM par la DGT au cours du temps mais qui est plus faible que dans le cas purement diffusif.

L'utilisation de l'équation II-3 dans les sédiments n'est donc valable que dans le cas « soutenu ». Pour les autres, ce calcul donne la concentration moyenne du métal à l'interface DGT/eau interstitielle pendant le temps du déploiement et sous-estime donc la concentration réelle dans l'eau interstitielle.

Ainsi, les masses de métal accumulées dans la résine d'un DGT déployé dans un sédiment sont fonction de deux processus: 1) la création d'un gradient de concentration au sein des eaux interstitielles et la mise en place d'un flux diffusif entre la zone appauvrie en métal au contact de la DGT et des zones adjacentes, et 2) le déséquilibre entre la phase solide et l'eau interstitielle qui peut être compensé par une désorption s'il existe un réservoir labile de métaux sur la phase solide. Le flux de métal imposé par la DGT intègre ces deux informations et seule, l'utilisation de modèles numériques de transport-réaction des métaux dans la DGT et les sédiments (ex : DIFS, Harper et al., 2000, Sochaczewski et al., 2007 ; DGT-PROFS, Ciffroy et al., 2011) permet de déconvoluer chacun des processus (diffusion versus désorption). L'utilisation de tels modèles nécessite le suivi expérimental des masses de métaux accumulées au cours du temps. Ces données sont généralement obtenues par le déploiement d'une série de DGT dans un sédiment homogénéisé au laboratoire et par leur récupération à différents temps (Roulier et al., 2008 ; Nia et al., 2011).

II-1.5.3. Préparation des DGT et manipulations au laboratoire

Les DGT obtenus auprès de DGT-research, sont stockés à 4°C en attendant leur utilisation dans les 2 ou 3 mois après réception. La veille du déploiement, ils sont placés dans une solution de NaCl (de concentrations adaptées aux conditions de salinité du sédiment étudié et prélavée avec de la Chelex 100) qui est mise à dégazer sous azote toute la nuit. Quatre DGT sont réservés pour les blancs.

Les DGTs sont directement déployés dans des pots contenant du sédiment homogénéisé et laissé équilibré préalablement pendant 15 jours (Figure 21.A). Ils sont insérés à une profondeur d'environ 1 cm dans les sédiments et récupérés à différents temps de déploiement (entre 3h et 96h, Figure 21.B). Après récupération, les DGTs sont rincés à l'eau milliQ et mis dans des sacs ziplocs humidifiés puis stockés à 4°C en attendant d'être traités dans la semaine qui suit. Les dispositifs sont alors ouverts, la résine est récupérée puis mise à éluer dans 2 ml HNO_3 5%. Les élutions sont stockés au frigo en attendant leur analyse par ICP-MS.

Les masses accumulées dans les blancs représentent toujours moins de 5% des masses de Fe, Mn, Co et Ni. Cependant elles atteignent près de 25% pour Cr (0.21±0.04 $ng.cm^{-2}$) et sont soustraites à celles mesurées dans les échantillons. Cd, Cu, Pb et Zn ne présentent pas d'accumulation de masse dans les résines au cours du temps et ne seront pas discutés.

Dans ce travail, nous avons utilisé le modèle DGT-PROFS (Ciffroy et al., 2011) afin de quantifier le réservoir labile (adsorbé) de métaux dans les sédiments (C_s) à partir de mesures expérimentales (cinétiques DGT). Ce travail est décrit dans le Chapitre V.

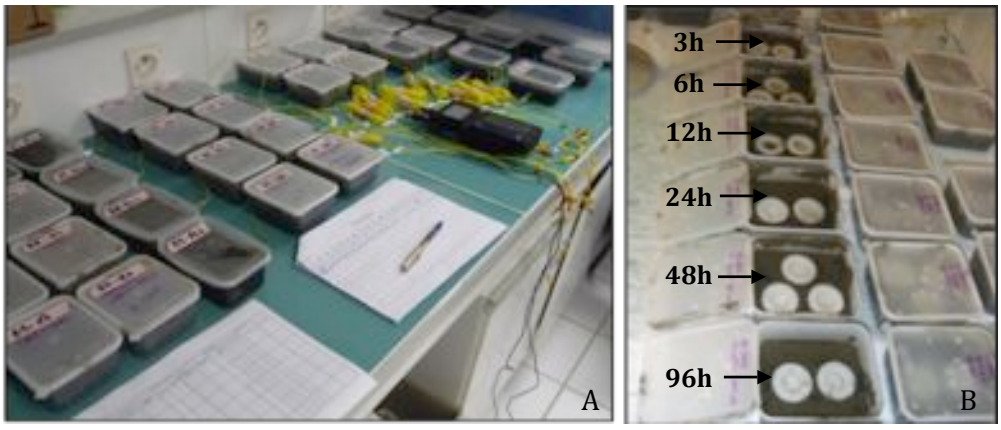


Figure 21 : Suivi des conditions d'oxydo-réduction au cours du temps d'équilibration (15j) dans les sédiments homogénéisé (A) et déploiement de DGT pour la réalisation d'une cinétique (B).

PARTIE II-2 – CARACTERISATION DE LA PHASE SOLIDE DES SÉDIMENTS

II-2.1. Teneur en eau/porosité

II-2.1.1. Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau dans une couche de sédiment (ω) est le rapport entre la masse d'eau (m_{eau} en g) et la masse totale de sédiment frais ($m_{sedfrais}$ en g) (Equation II-4). En pratique ω a été calculée par différence de masse entre le sédiment frais et le sédiment sec (obtenu après lyophilisation du sédiment frais et corrigé de la masse de sel).

$$\omega = \frac{m_{eau}}{m_{sedfrais}} = \frac{m_{eau}}{m_{sed\,sec} + m_{eau}} \qquad \text{(Equation II-4)}$$

II-2.1.2. Estimation de la porosité

La porosité (ϕ) est déterminée à partir du volume d'eau (V_{eau} en cm^3) contenu dans un certain volume de sédiment frais ($V_{sedfrais}$ en cm^3). En pratique ces volumes n'ont pas été déterminés, mais estimés à partir des masses de sédiments secs (m_{sedsec} en g) et d'eau (m_{eau} en g) utilisées dans le calcul de la teneur en eau, et des masses volumiques de l'eau à la salinité et température du milieu (ρ_{eau} en $g.cm^{-3}$) et du sédiment (ρ_{sed} en $g.cm^{-3}$) (équation II-5).

$$\phi = \frac{V_{eau}}{V_{sedfrais}} = \frac{V_{eau}}{V_{sed\,sec} + V_{eau}} = \frac{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}{\frac{m_{sed\,sec}}{\rho_{sed\,sec}} + \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}} \qquad \text{(Equation II-5)}$$

Cette méthode d'estimation comporte deux types d'erreurs associées la présence de coquille dans les sédiments (pouvant atteindre jusqu'à 30 % de la masse totale des sédiments dans l'étang de Berre). La première erreur est liée à l'incertitude sur la densité de la phase solide. La valeur de densité des particules fines est généralement fixée à 2.65 $g.cm^{-3}$ (Boudreau, 1997) alors que les coquilles présentent des densités pouvant différer de celle des particules plus fines (ex : coquilles de *Cerastoderma* composées essentiellement d'aragonite de densité estimé à 2.9-3.0 $g.cm^{-3}$). Cette incertitude sur la densité finale du sédiment reste toutefois relativement faible (~ 2%). La deuxième source d'incertitude est associée à la porosité nulle des coquilles présentent dans un sédiment. L'estimation de la porosité réelle entre les grains va pouvoir être fortement sous-estimée, une erreur qui peut atteindre jusqu'à 15 % sur un sédiment contenant 30 % en masse de coquille, et une teneur en eau de 60 % de salinité 35. Ainsi le calcul de la porosité doit être manié avec précaution selon la composition physique d'un sédiment.

Si la fraction massique de coquilles présente dans un sédiment ($f_{coquille}$) est connue, il est possible de corriger le calcul de la porosité selon l'équation II-6.

$$\phi = \frac{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}{\frac{m_{sed\,sec}(1 - f_{coquille})}{\rho_{sed\,sec}} + \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}} \qquad \text{(Equation II-6)}$$

Dans ce travail, c'est cette équation qui a été utilisée en supposant que la fraction massique de coquille était égale à la fraction massique de sédiment > 2 mm.

II-2.2. Granulométrie

II-2.2.1. Tamisage mécanique

Les fractions massiques de graviers (> 2 mm, correspondant exclusivement à des coquilles), de sables (entre 2 mm et 63 µm) et de limons-argiles (<63 µm) ont été obtenues pas tamisage mécanique avec des tamis en nylon de 2 mm et 63 µm sur 10 g de sédiment lyophilisé. Après un tamisage à sec pour récupérer le maximum de la fraction < 63 µm pour les analyses, le sédiment restant a été tamisé par voie humide. Les fractions > 2mm et 2 mm-63 µm sont séchées, pesées et rapportées à la masse totale de sédiment.

II-2.2.2. Granulométrie laser

Pour une granulométrie plus précise, quelques grammes de sédiment lyophilisé ont été analysés par granulométrie laser sur un LS 14 320, Beckman coulter au CEREGE. Les échantillons tamisés à 2 mm sont passés au four à 450°C pendant 4 heures (afin d'éliminer la matière organique) et dispersés dans un défloculant, l'hexamétaphosphate de sodium $(NaPO_3)_6$ à 3‰. La distribution en taille des particules obtenue est exprimée en % volumique pour 117 classes de tailles comprises entre 0.04 µm et 2000 µm. Ces données brutes sont traitées pour obtenir les proportions volumiques d'argiles (< 2 µm), de limons (entre 2 µm et 63 µm), de sables fins (entre 63 µm et 250 µm), de sables moyens (entre 250 µm et 500 µm) et de sable grossier (entre 500 µm et 2000 µm).

La justesse de la méthode est vérifiée par l'utilisation de standard granulométrique. L'analyse de réplicats montre que l'erreur est inférieure à 5 % pour les tailles < 250 µm, mais peut atteindre plus de 50 % pour des tailles granulométriques supérieures à 250 µm, due à la très faible proportion de ces particules.

II-2.3. Extractions chimiques sur le sédiment

Durant ce travail une extraction totale et 3 types d'extractions partielles ont été effectuées sur les sédiments. Le principe associé aux différents types d'extraction ainsi que les modes opératoires pour fabriquer les réactifs et réaliser les extractions sont détaillés ci-dessous et résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Synthèse des différentes extractions chimiques réalisés sur les sédiments avec leur protocoles

Extractants	Préparation des réactifs	Information sur le réactif	Eléments visés	Mode opératoire
HCl-HNO_3-HF	- HCl concentré - HNO_3 concentré - HF concentré	Permet la dissolution totale des sédiments	Eléments totaux	- 60 mg de sédiment sec dans 5 ml d'eau régale (HCl/HNO_3 en proportion volumique 2/1) et 1 ml de HF - Digestion microonde (30 min, 180°C, 8-10 bars) - Evaporation à sec dans savillex (100°C) - reprise dans 10 ml de HNO_3 2.5 % - Analyse des ETM par ICP-AES ou dilution par 30 dans HNO_3 2.5 % et analyse des majeurs par ICP-AES et des ETM par ICP-MS.
EDTA (0.1 M)	- 30 g d'Ethylène Diamine tétraacétique dans 1 L d'eau milliQ - pH ajusté à 8 avec NaOH.	Chélatant spécifique aux éléments divalents.	Eléments divalents mobilisables sous l'action d'un fort chélatant	- 500 mg de sédiment sec dans 30 ml de réactif. - Agitation pendant 4 h. - Récupération surnageant avec seringue et filtration 0.2 µm - dilution par 30 dans HNO_3 2.5 % et analyse des majeurs par ICP-AES et des ETM par ICP-MS.
EMS-pH4 EMS-pH6	Eau de mer synthétique : NaCl : 24.54 g, $MgCl_2,6H_2O$: 11.10 g, Na_2SO_4 : 3.60 g, $CaCl_2,6H_2O$: 2.30 g, KCl : 0.75 g, $NaHCO_3$ 0.20 g dans 1 L d'eau milliQ. - Ajuster au pH voulu la suspension avec de l'acide acétique concentré.	Solution ajustée à la gamme de pH rencontrée dans les tubes digestifs des organismes benthiques	Eléments potentiellement mobilisables pendant des processus digestifs	- 1 g de sédiment sec dans 30 ml de réactif. - Agitation pendant 4 h. - Récupération surnageant avec seringue et filtration 0.2 µm - dilution par 5 dans HNO_3 2.5 % et analyse des majeurs par ICP-AES et des ETM par ICP-MS.
Ascorbate	- Mettre 50 g $NaHCO_3$ et 50 g de citrate de sodium dans 1 L d'eau milliQ. - dégazer la solution avec N_2 - ajouter 20 g d'acide ascorbique	- $NaHCO_3$ tamponne la solution à pH8 - Le citrate de sodium complexe les éléments en solution - L'acide ascorbique réduit les oxydes	Eléments associés aux oxydes de Fe et Mn réactifs (phase amorphes ou facilement réductibles)	- 300 mg de sédiment sec dans 10 ml de réactif. - dégazer la solution avec N_2 - Agitation pendant 24 h. - Récupération surnageant avec seringue et filtration 0.2 µm - dilution par 120 dans HNO_3 2.5 % et analyse des majeurs par ICP-AES et des ETM par ICP-MS

Les extractions ont été réalisées sur du sédiment lyophilisé et tamisé à < 63 µm en duplicat (excepté lorsqu'une autre indication est donnée) et la moyenne et l'écart type sont reportés dans les résultats. Des blancs ont été systématiquement réalisés afin d'avoir une estimation de la contamination apportée par l'extractant.

II-2.3.1. Extraction totale (digestion totale)

60 mg de sédiment sont dissous dans 5 ml d'eau régale (HCl/HNO_3 en proportion volumique 2/1) et de 1 ml de HF concentré dans une bombe téflon lavée à l'acide dans un four micro-onde MARS5, CEM. La digestion se déroule pendant 30 minutes à 180°C et une pression de 8-10 bars et après une étape de 20 minutes de préchauffage. Les solutions obtenues sont transférées dans des savillex en téflon et évaporées à sec à 110°C. Le dépôt est repris dans 10 ml de HNO_3 2.5% et la solution analysée par ICP-AES ou ICP-MS.

Les blancs en ICP-AES donnent des concentrations inférieures à la limite de détection pour Pb, Ni, Cr, Cu, As et Co. Pour les éléments dont le blanc a pu être quantifié, les concentrations obtenus sont : Zn :23±12 $\mu g.kg^{-1}$; Mn : 1.8±0.9 $\mu g.kg^{-1}$; Fe : 0.022±0.002 $mg.kg^{-1}$; Al :0.037±0.001 $mg.kg^{-1}$; Ca : 0.01±0.04 $mg.kg^{-1}$; Mg : 0.06±0.06 $mg.kg^{-1}$; K : 0.17±0.01 $mg.kg^{-1}$; P : 0.007±0.001 $mg.kg^{-1}$; S : 0.11±0.04 $mg.kg^{-1}$. Ces blancs sont < 1 % des concentrations mesurées dans les échantillons sauf pour Zn, Mg, P et S pour lesquels ils peuvent représenter jusqu'à 5 %.

II-2.3.2. Extraction EDTA

Les sédiments de l'étang de Berre étant fortement carbonatés (40-50% de carbonates) des précautions doivent être prises pour éviter la saturation des sites de l'EDTA par le calcium. Le protocole choisi pour satisfaire cette condition est l'extraction 250 mg de sédiment dans 30 ml d'EDTA 0.1 M permettant de placer l'EDTA en concentration plus de 3 fois supérieures à celles de Ca total dans les sédiments. Les suspensions sont agitées 4 h, décantées 30 min et le surnageant est filtré à 0.2 µm sur acétate de cellulose puis stocké à 4°C avant analyse par ICP-AES ou ICP-MS.

Les concentrations de Ca, Fe, Mg, Mn, P, S, Cd et Pb dans les blancs sont tous < 1 % des concentrations mesurées dans les échantillons et représentent entre 1 et 5 % pour Co et Cu. Les valeurs des blancs par contre atteignent 15 % des concentrations mesurées dans les échantillons dans le cas de Cr, Zn et As, jusqu'à 30% pour Al et 50 % pour Ni et ne sont donc pas négligeables. Les valeurs obtenues sur les mesures de blancs (n=4) étant reproductibles pour Cr (0.21±0.01 $\mu g.kg^{-1}$), Ni (1.67±0.04 $\mu g.kg^{-1}$), Zn (3.75±0.18 $\mu g.kg^{-1}$), As (0.19±0.04 $\mu g.kg^{-1}$) et Al (8.6±3.3 $\mu g.kg^{-1}$), les moyennes ont été retranchées aux concentrations mesurées dans les échantillons.

II-2.3.3. Extraction à l'eau de mer synthétique à pH4 ou pH6

Les solutions de mer synthétiques sont préparées à partir de sels Pro analysi (Merck) selon le protocole présenté dans le Tableau 2 adapté de Kester et al. (1967). 1 g de sédiment est mis en présence de 30 ml d'extractant et le pH de la suspension est ajusté à 4 et à 6 par ajout progressif d'acide acétique concentré. Environ 1 ml et 125 µl d'acide acétique sont nécessaires pour atteindre un pH4 et pH6 respectivement. Les suspensions sont agitées 4 h, décantées 30 min et le surnageant est filtré à 0.2 µm sur acétate de cellulose. Ces échantillons sont acidifiés à pH < 2 avec HNO_3 concentré et stocké à 4°C avant analyse par ICP-AES ou ICP-MS.

Pour Ca, Mg et K, les valeurs des blancs (correspondant aux concentrations dans la solution d'eau de mer synthétique) ont été retranchées aux concentrations des échantillons pour estimer les fractions de ces éléments extraits à pH6 ou pH4. Seul Ca présente des augmentations significatives de ses concentrations dans les extraits.

Pour les ETM, tous les blancs dans les extraits à pH4 sont négligeables (< 5 % des concentrations dans les échantillons). Par contre dans les extraits à pH6, où les concentrations dans les échantillons sont beaucoup plus faibles, certains blancs ne peuvent pas être négligés et peuvent contribuer jusqu'à 50 % des concentrations dans les échantillons (Cd, Cr et Cu). Pour ces éléments, les concentrations moyennes obtenues dans les blancs (n=4) ont été retranchées (Cd : 0.070±0.008 µg.kg^{-1} ; Cr : 0.50±0.04 µg.kg^{-1} ; Cu : 0.54±0.08 µg.kg^{-1}) aux échantillons.

Tableau 2 : Protocole utilisé pour la fabrication de 1 kg d'eau de mer synthétique de salinité 35 (adapté d'après Kester et al., 1967) et comparaison entre les compositions ioniques entre l'eau de mer naturelle (d'après Dittmar) et artificielle de salinité de 35. L'écart relatif est toujours inférieur à 1 %.

Produits	M (g.mol^{-1})	masse à prélever (g)	Espèces chimiques	Eau de mer synthétique (g.kg^{-1})	Eau de mer naturelle (g.kg^{-1})
NaCl	58.44	24.30	Cl^-	19.228	19.265
$MgCl_2,6H_2O$	203.31	10.80	Na^+	10.759	10.715
Na_2SO_4	142.04	3.540	SO_4^{2-}	2.693	2.689
$CaCl_2,6H_2O$	219.08	2.230	Mg^{2+}	1.291	1.291
KCl	74.56	0.740	Ca^{2+}	0.408	0.406
$NaHCO_3$	84.01	0.195	K^+	0.388	0.386
Eau milliQ		958.20	HCO_3^-	0.142	0.142

II-2.3.4. Extraction à l'ascorbate

Le réactif d'ascorbate est préparé par ajout de 50 g de $NaHCO_3$ et de 50 g de citrate de sodium dans 1 L d'eau milliQ. Cette solution est dégazée par barbotage d'azote et 20 g d'acide ascorbique sont ajoutés petit à petit. 300 mg de sédiment sont mis en présence de 10 ml de réactif. Chaque suspension est dégazée avec de l'azote, puis les tubes sont fermés et agités pendant 24 h, décantées 30 min et le surnageant est filtré à 0.2 µm sur acétate de cellulose puis stocké à 4°C avant analyse par ICP-AES ou ICP-MS.

Les valeurs des blancs de Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, S, Co et Ni sont < 1 % des concentrations mesurées dans les échantillons, et peuvent atteindre 2 % pour Cr, 5% pour Zn et As et de l'ordre

de 90 % pour Cu. Les concentrations en Cu ne seront donc pas interprétées comme celles de Cd qui sont toutes inférieures à la limite de détection (dans les blancs et les échantillons).

PARTIE II-3 – TECHNIQUES ANALYTIQUES POUR LES SEDIMENTS

II-3.1. Analyse élémentaire par ICP-AES

Les analyses ont été réalisées au CEREGE avec un appareil Ultima-C, Jobin Yvon, Horiba. Les gammes d'étalonnage utilisées ont été adaptées pour chaque élément aux gammes de concentrations attendues. Les étalons sont préparés par dilution de solutions mères de concentration d'environ 1000 $mg.kg^{-1}$ par une solution de HNO_3 2.5 %. Pour l'analyse de S, la cellule de mesure est placée en atmosphère d'azote pour éviter les interférences du fait de l'absorbance de l'oxygène. L'analyse de As est réalisée par la méthode de génération d'hydrures. L'analyse de Cd n'a pas été possible par ICP-AES à cause de la limite de détection et a dû être réalisée par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (GF-AAS).

La justesse des résultats est vérifiée au moyen de 3 géostandards de sédiments : SGR-1 (« green river shale », USGS), STSD-3 (« Stream sédiments », PCMRC) et MAG-1 (« marine mud », USGS). Les concentrations certifiées et mesurées dans ces géostandards sont reportées dans le Tableau 3. L'analyse de l'ensemble des éléments a été validée mise à part une surestimation des concentrations de 7 % de Mg et de 30 % de Pb dans MAG-1 et une sous-estimation de 20 % de Cr dans STSD-3. Les analyses de S et P n'ont pas été effectuées sur ces géostandards. Dans le cas de S cependant, la justesse des mesures a été confirmée par intercalibration avec les résultats obtenus par un LECOC-S 125 à EPOC, sur une partie des échantillons (Figure 22).

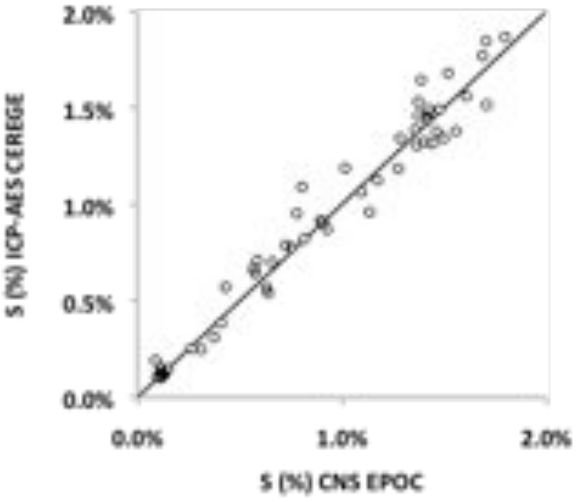


Figure 22 : Corrélation entre les concentrations en S mesurées par LECO-S 125 (EPOC) et par ICP-AES. La droite représente la ligne 1 :1.

La répétabilité de la méthode a été estimée sur l'analyse d'un échantillon de sédiment de l'étang de Berre (EB-1, n=6). Les résultats montrent une variation < 5 % pour Fe, Mn, K, P, Zn, Co, Ni, Cu et < 10 % pour Al, Ca, Mg, S, Pb, Cr et As (Tableau 4). L'échantillon EB-1 a été utilisé par la suite comme référence pour les analyses par ICP-MS.

Tableau 3 : Concentrations certifiées et mesurées en éléments majeurs et traces dans les géostandards de sédiment analysés par ICP-AES (Cd par AAS)

Géostandards de sédiment		Fe ($mg.g^{-1}$)	Al ($mg.g^{-1}$)	Ca ($mg.g^{-1}$)	K ($mg.g^{-1}$)	Mg ($mg.g^{-1}$)	Zn ($\mu g.g^{-1}$)	Pb ($\mu g.g^{-1}$)	Co ($\mu g.g^{-1}$)	Ni ($\mu g.g^{-1}$)	Mn ($\mu g.g^{-1}$)	Cr ($\mu g.g^{-1}$)	Cu ($\mu g.g^{-1}$)	As ($\mu g.g^{-1}$)	Cd ($\mu g.g^{-1}$)
MAG-1 (n=5)	Certifiées	48±4	87±2	9.8±0.7	29.5±1.4	18.1±0.6	130±6	24±3	20±2	53±8	756±69	97±8	30±3	9.2±1.0	9.2±1.0
	Mesurées	48±4	75±14	8.8±0.3	29.5±0.9	19.5±0.3	136±2	33±3	26±4	49±1	753±60	93±4	27±2	9.4±0.4	9.4±0.4
STSD-3 (n=5)	Certifiées	44±4	58±6	24±2	15.0±1.5	13.3±1.3	204±20	40±4	16±2	30±3	2730±273	80±8	39±4	28±3	28±3
	Mesurées	42±3	56±3	24.5±0.6	15.5±0.2	14.7±0.3	209±4	43±3	18±2	30.0±1.5	2645±37	63±2	36.6±1.2	23±2	23±2
SRG-1 (n=4)	Certifiées	21±1	35±1	60±1	13.8±0.8	26.8±1.2	74±9	38±4	12±2	29±3	267±34	30±3	66±9	67±5	67±5
	Mesurées	20.2±1.1	33±2	60±3	12.9±0.6	28.5±1.5	75.9±0.9	42±2	11.9±0.8	26.0±0.7	230±8	29±1	61±4	64±3	64±3

Tableau 4 : Concentrations certifiées par ICP-AES des ETM obtenues sur l'échantillon EB-1 et concentrations obtenues par ICP-MS.

EB-1	Fe ($mg.g^{-1}$)	Al ($mg.g^{-1}$)	Zn ($\mu g.g^{-1}$)	Pb ($\mu g.g^{-1}$)	Co ($\mu g.g^{-1}$)	Ni ($\mu g.g^{-1}$)	Mn ($\mu g.g^{-1}$)	Cr ($\mu g.g^{-1}$)	Cu ($\mu g.g^{-1}$)	As ($\mu g.g^{-1}$)	Cd ($\mu g.g^{-1}$)
ICP-AES (n=6)	19.3±1.3	41±3	118±6	38±4	8.5±0.5	27.9±1.2	374±16	198±16	35.7±0.3	8.8±1.1	0.63±0.07
ICP-MS (n=6)	18.6±1.1	41±2	123±10	36±1	6.3±0.3	28.0±0.7	361±22	151±17	33.6±1.4	7.8±0.7	0.54±0.04

II-3.2. Analyse élémentaire par ICP-MS

Les analyses en ICP-MS ont été effectuées sur un Thermo Scientific X Series II, au laboratoire Hydrosciences, à l'université de Montpellier. Les isotopes utilisés pour les mesures sont ^{27}Al, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{65}Cu, ^{66}Zn, ^{75}As, ^{114}Cd et ^{208}Pb. Les isotopes ^{115}In et ^{209}Bi ont été utilisés comme étalons internes pour corriger des changements de l'intensité des pics liés à la dérive instrumentale et aux changements de matrice. Les gammes d'étalonnage sont préparées par dilution de solutions mères de 1000 mg/kg par une solution de HNO_3 2.5 %. Afin de s'affranchir d'éventuelles dérives de l'appareil un étalonnage complet est réalisé tous les 25 échantillons.

Les concentrations des ETM dans les blancs sont Al : 1.6±0.3 $\mu g.kg^{-1}$, Cr : 0.03±0.02 $\mu g.kg^{-1}$, Mn : 0.013±0.003 $\mu g.kg^{-1}$, Fe : 0.2±0.2 $\mu g.kg^{-1}$, Co : 0.002±0.001 $\mu g.kg^{-1}$, Ni : 0.013±0.004 $\mu g.kg^{-1}$, Cu : 0.06±0.04 $\mu g.kg^{-1}$, Zn : 0.8±0.3 $\mu g.kg^{-1}$, Cd : 0.001±0.001 $\mu g.kg^{-1}$, Pb : 0.015±0.003 $\mu g.kg^{-1}$. Pour l'ensemble des éléments ces concentrations représentent < 1 % des concentrations mesurées dans les échantillons de sédiment, excepté pour Zn où elles peuvent atteindre jusqu'à 2 %.

La justesse des résultats pour l'ensemble des ETM est vérifiée à partir de l'échantillon EB-1 dont les concentrations ont été certifiées par analyse par ICP-AES (Tableau 4). Les concentrations obtenues sont dans la gamme de reproductibilité analytique sauf pour Co et Cr qui sont légèrement sous-estimés (~25 %).

II-3.3. Analyse du mercure et méthylmercure

II-3.3.1. Mercure total

Les analyses de mercure total (Hg_{tot}) sont faites sur un sédiment brut lyophilisé. Elles ont été réalisées sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS) AMA 254 (Altec) au centre IFREMER de la Seyne sur mer.

Entre 10 et 100 mg de sédiment sont disposés dans une cuvette en nickel et l'échantillon est porté progressivement à 550°C dans l'appareil où le mercure est entraîné par un flux d'oxygène. Le mercure élémentaire (Hg^0) est accumulé par amalgamation sur un piège d'or. Le mercure est ensuite libéré par brusque chauffage du piège à 550°C et entraîné par le flux d'oxygène vers les cellules d'absorption atomique où la mesure s'effectue à une longueur d'onde de 254 nm.

Les quantités de Hg sont calculées à partir du pré-étalonnage de l'appareil. La justesse de l'analyse est vérifiée au moyen du standard de sédiment MESS-2 certifié à 91 ± 9 $ng.g^{-1}$. Sur l'ensemble des analyses (n = 13) le MESS-2 donne une concentration de 89.3 ± 2.3 $ng.g^{-1}$.

II-3.3.2. Méthylmercure

Le dosage du méthylmercure (MeHg) a été réalisé au centre IFREMER de Nantes par GC-ICP-MS (GC-Focus with X-series; Thermo Electron).

Une quantité connue de $Me^{202}Hg$ est ajoutée à 300 mg de sédiment puis le MeHg est extrait par HNO_3 6 M et la phase aqueuse est récupérée par centrifugation. Le MeHg est propylé à pH4 par

ajout de 100 µl de tetrapropylborate 4% puis extrait avec 0.3 ml de toluène pour analyse.
La justesse des analyses est vérifiée au moyen du géostandard CRM IAEA-405 certifié à 5.49 ± 0.53 $ng.g^{-1}$. Les résultats obtenus sont de 5.64 ± 0.14 $ng.g^{-1}$(n = 3).

II-3.4. Analyse du carbone organique total et de l'azote total

Les analyses de carbone organique total (COT) et d'azote total (N_{tot}) ont été effectuées sur du sédiment lyophilisé soit par le laboratoire CEFREM, université de Perpignan, sur un CHN LECO par Gérard Jeanty, ou soit par le laboratoire EPOC, université Bordeaux 1, sur un LECO-S 125. Dans le cas du COT, les mesures sont effectuées après décarbonatation avec HCl 2M sur 50 mg de sédiment broyé selon le protocole de Etcheber et al. (1999).

II-3.5. Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été réalisées au CEREGE sur un X'Pert PRO de Panalytical, avec Daniel Borschneck. Le sédiment sec (fraction < 63 µm) est broyé, homogénéisé puis déposé sur un support en aluminium. L'analyse est directement réalisée sur ce dépôt et les principales phases minérales sont identifiées.

PARTIE II-4 – ANALYSE CHIMIQUE DES ORGANISMES BENTHIQUES

Les organismes benthiques que nous avons choisi d'étudier dans le cadre de ce travail sont les polychètes *Nereis succinea*. Les analyses sur ces organismes ont consisté à déterminer leur composition chimique totale en éléments majeurs et traces.

Une fois prélevés, les *Nereis succinea* sont purgés pendant 2 à 3 jours dans une eau de mer synthétique (renouvelée chaque jour) afin qu'ils évacuent les sédiments contenus dans leur tube digestif. L'efficacité de la purge est vérifiée par visualisation par transparence à travers le corps de l'organisme et lorsqu'elle n'est pas complète, le sédiment restant est extrudé mécaniquement par une pression sur l'organisme au moyen d'une tige en verre lavée à l'acide. Ensuite les organismes sont rincés à l'eau milliQ, congelés, lyophilisés puis broyés.

250 mg d'organisme sont placés dans un savillex et dissous dans 10 ml HNO_3 concentré à chaud (100°C) pendant 48 h. Les solutions sont évaporées à sec et le dépôt est repris dans 10 ml de HNO_3 2.5 % et stocké à 4°C. Ces échantillons sont dilués par 30 pour l'analyse des majeurs par ICP-AES ou des éléments traces par ICP-MS.

Les protocoles analytiques pour l'analyse des organismes sont les mêmes que ceux présentés dans la partie sur les sédiments (Cf II-3.1 et II-3.2). Les blancs obtenus sur les *Nereis* par ICP-AES ou ICP-MS sont tous inférieurs à 1 % des concentrations mesurées dans les échantillons dilués excepté pour Cr ou ils peuvent atteindre jusqu'à 10 %.

Les analyses de mercure total sont réalisées sur les échantillons bruts lyophilisés par CVAAS (AMA-254, Altec) au centre IFREMER de la Seyne sur mer selon le même protocole que pour les sédiments (Cf II-3.3).

PARTIE II-5 – MESURES ET ANALYSES DES PHASES DISSOUTES

La phase dissoute comprend toutes les substances présentes après filtration des échantillons d'eau à 0.2 µm. Cette définition intègre donc l'ensemble des particules ou composés de tailles inférieures à ce seuil de coupure (colloïdes ou nanoparticules, virus).

II-5.1. Conditions physicochimiques dans la colonne d'eau et le sédiment

II-5.1.1. Profil dans la colonne d'eau

Des profils des conditions physicochimiques (Température, salinité, pH, O_2 dissous, potentiel d'oxydo-réduction, Chlorophylle A, turbidité) dans la colonne d'eau ont été réalisés sur chaque site au moyen d'une sonde HYDROLAB DS5 appartenant au GIPREB. La mesure d'oxygène dissous en $mg.l^{-1}$ et % de saturation est corrigée automatiquement de la température et de la salinité. Le potentiel redox (mV) est normalisé à l'électrode normale à l'hydrogène.

II-5.1.2. Potentiel d'oxydo-réduction et pH dans les sédiments

Les profils de pH et Eh dans les sédiments en fonction de la profondeur sont réalisés dans l'heure qui suit le prélèvement en insérant directement les sondes dans des carottes prépercées. Les valeurs ponctuelles de pH et Eh dans les sédiments de surface sont mesurées en insérant directement les sondes dans le sédiment récupéré à la benne orange peel. Dans ce cas, la mesure s'effectue à au moins 3 cm de profondeur dans une structure globalement conservée. Le pH est aussi mesuré dans les échantillons d'eaux interstitielles ou suprabenthiques sur un aliquot de 1.5 ml.

Les valeurs de Eh obtenues sont normalisées par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène en ajoutant la valeur du couple redox Pt-Ag/AgCl corrigé de la température.

II-5.2. Analyses spectrophotométriques

Les analyses par spectrophotométrie sont bien adaptées à l'analyse des eaux interstitielles de par les faibles volumes nécessaires et leur rapidité qui permet de limiter les transformations éventuelles d'espèces entre le prélèvement et l'analyse. Ces analyses concernent l'alcalinité totale et les carbonates, les orthophoshates (ΣPO_4), les sulfates (SO_4^{2-}) et les sulfures dissous (ΣH_2S). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible Jasco V-650 équipé de cuves en quartz de trajet optique de 10 mm (cuves 115-QS et 110-QS, Hellma). Les incertitudes sur la mesure sont globalement estimées à 5 %.

La description précise de la méthodologie de chacune de ces analyses est reportée en Annexe I-A.

II-5.3. Analyse de ΣNH_4 par injection en flux continu (FIA)

Les analyses de ΣNH_4 ont été réalisées par FIA (Flow Injection Analysis) selon la méthodologie développée par Hall et Aller (1992). Une membrane perméable au gaz est utilisée pour extraire le NH_3 formé lors de l'injection des échantillons dans le flux d'une solution basique. Le NH_3 provient des formes dissoutes de N(-3) de l'échantillon (NH_4^+ et NH_3). De l'autre côté de la membrane, ces gaz sont repris dans une solution acide circulant en flux inverse et portés jusqu'au détecteur, un conductimètre. En milieu acide, le NH_3 va passer sous forme de NH_4^+ et va modifier le signal de la conductivité permettant sa quantification après calibration. Cette méthode rapide et précise ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon (entre 50 et 100 µl).

Les analyses sont dupliquées et la moyenne est reportée. L'erreur sur la répétabilité de la mesure < 3 % quelles que soient les gammes de concentration rencontrées dans les échantillons.

II-5.4. Analyse de ΣNO_3

Les analyses de ΣNO_3 (NO_3^- + NO_2^-) ont été réalisées par FIA au laboratoire EPOC selon la méthodologie développée par Anderson (1979). La précision analytique de cette méthode est fixée à 5%.

II-5.5. Carbone organique dissous

Le COD a été mesuré sur un COTmètre TOC-V CHS de Shimadzu au laboratoire PROTEE à l'Université du Sud Toulon Var. La mesure du COD nécessitant au moins 10 ml d'échantillon et les eaux prélevées pour l'analyse du COD étant de 5 ml, environ 5 ml d'eau milliQ sont ajoutés dans les tubes en verre. La mesure est effectuée en triplicat. Le nombre de réplicats est poussé à 5 si l'écart-type relatif à la moyenne est supérieur à 5%. Tous les 8 échantillons un blanc et un standard sont passés pour vérifier une éventuelle dérive ou contamination de la machine.

II-5.6. Analyses élémentaires des majeurs et éléments traces

Les échantillons en matrice salée ont été analysés par ICP-AES pour les majeurs (Na, Mg, Ca, S, P, Fe, Mn) et par ICP-MS pour les ETM (Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). Les échantillons réservés à ces analyses ont été acidifiés avec 1 % en volume de HNO_3 concentré et stockés à 4°C.

II-5.6.1. analyses des elements majeurs en solution par ICP-AES

Les analyses conduites par ICP-AES sont similaires à celles pour les sédiments. Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir de solutions mères de 1000 µg/g dilués dans NaCl et HNO3 2.5 %. Pour Na, la gamme d'étalonnage est préparée par dilution d'une solution de NaCl avec HNO_3 2.5 %. Les échantillons ont été dilués par 5 (P, Fe, Mn) ou par 50 (Na, Mg, Ca et S) dans HNO_3 2.5 %. Des blancs ont été réalisés en stockant de l'eau milliQ dans des flacons destinés au

stockage des eaux et ayant subi le même traitement que ceux pour les échantillons. Les concentrations mesurées dans ces blancs sont toutes inférieures à 2 % de celles des échantillons. Afin de s'affranchir d'éventuelles dérives de la machine, des étalons sont passés tous les 10 échantillons et la gamme d'étalonnage complète est repassée tous les 30 échantillons.

Les résultats obtenus pour Na, Mg, Ca et S sont vérifiés à partir des mesures de salinité des échantillons d'eau oxiques et de la loi de Dittmar. Les analyses de P, Fe et Mn ont été vérifiées en comparant les résultats obtenus à l'ICP-AES à ceux obtenus par ICP-MS (Fe et Mn calibré par l'utilisation d'un standard) ou par spectrophotométrie (P). Les erreurs sur ces mesures sont < 3 % pour les majeurs et < 10 % pour Fe, Mn et P.

II-5.6.2. Analyse des ETM en solution par ICP-MS

Les analyses en ETM dans les eaux en matrices salées ont été réalisées sur les échantillons bruts par ICP-MS (Agilent 7700x) équipé d'un kit HMI, au laboratoire Hydrosciences, à l'université de Montpellier II.

Les mesures ont porté sur les mêmes isotopes et étalons internes que ceux utilisés pour l'analyse des sédiments. Les gammes d'étalonnage utilisées ont été adaptées aux gammes attendues pour chaque élément (Al, Pb, Co, Ni, Cr, Cu, Cd, As : 0-5 $\mu g.kg^{-1}$; Zn : 0-20 $\mu g.kg^{-1}$; Fe et Mn : 0-100 $\mu g.kg^{-1}$), et préparées par dilution de solutions mères par une solution de HNO_3 2.5 %. Un étalonnage complet est réalisé tous les 20 échantillons et tous les 60 échantillons le cône d'analyse est démonté et nettoyé.

Les concentrations mesurées dans les blancs par rapports aux concentrations dans les échantillons sont très variables selon les échantillons. Généralement ces blancs sont inférieurs à 5% des concentrations dans les échantillons pour Fe, Mn, Co, As, Mo et Pb. Ils sont de l'ordre de 20 % pour Ni et Zn et peuvent atteindre jusqu'à 50% pour Cu et Cr.

Les résultats sont vérifiés à partir d'un standard d'eau de mer (NASS-4) dopé en ETM pour atteindre les gammes de concentrations proches de celles échantillons. Les incertitudes sur les mesures sont < 5% pour Fe, Mn, Co, Ni, Pb et Zn et de l'ordre de 10% pour Cu, Cr et As, et atteignent environ 30% pour Cd (Tableau 5).

Tableau 5 : Concentrations dans le standard Nass-4 dopé et concentrations mesurées par ICP-MS (n=26).

NASS-4 dopé	As ($ng.g^{-1}$)	Cd ($ng.g^{-1}$)	Co ($ng.g^{-1}$)	Cr ($ng.g^{-1}$)	Cu ($ng.g^{-1}$)	Fe ($ng.g^{-1}$)	Mn ($ng.g^{-1}$)	Ni ($ng.g^{-1}$)	Pb (ng/kg)	Zn ($ng.g^{-1}$)
calculée	1.45	0.17	0.82	2.16	1.02	25.2	51.3	0.49	0.60	10.3
mesurée	1.3±0.2	0.22±0.14	0.78±0.06	2.31±0.29	1.11±0.38	26.4±1.6	51.8±3.0	0.48±0.09	0.60±0.05	10.5±0.6

II-5.7. Mercure total et méthylmercure en solution

Les concentrations en mercure total ont été déterminées par spectrométrie à fluorescence atomique en vapeur froide (CVFAS), Tekran, au centre IFREMER de la Seyne-sur-mer.

Entre 1 et 2 ml d'échantillon sont mis en présence de 50 µl de BrCl et mis à reposer au moins 3 h pour permettre la dégradation de la matière organique. Ce volume est transvasé dans un tube contenant 50 ml d'une eau de matrice salée et un excès de $SnCl_2$. Le tube est fermé hermétiquement et possède un tuyau d'arrivée d'oxygène munie d'une crépine à son extrémité et un tuyau de sortie connecté au piège d'or et au détecteur. Le volume exact d'échantillon prélevé est déterminé par pesée. Le piège et les tuyaux sont maintenus à environ 80°C pour éviter la condensation d'eau ou de mercure.

Un flux d'oxygène est appliqué pendant 5 min pour permettre le dégazage du mercure et son transport jusqu'au piège d'or où il est amalgamé. Le piège d'or est chauffé à 550°C pendant 10 secondes permettant la libération du mercure et son transport jusqu'au détecteur. Les intensités des pics sont mesurées sur une table graphique. L'appareil est étalonné par ajout de 20, 40, 60 et 80 µg de mercure en solution. La justesse de l'analyse est vérifiée tous les 10 échantillons par l'analyse du standard ORMS-4 certifié à 22.0 ± 1.6 $pg.g^{-1}$ (résultats obtenus : 22.0 ± 1.8 $pg.g^{-1}$; n=20).

Les analyses de méthylmercure ont été effectuées au centre IFREMER de Nantes. Le protocole utilisé a été développé par Tseng et al. (1998) et modifié par Cossa et al. (2003). Il est basé sur l'utilisation de $NaBH_4$ pour transformer MeHg en forme volatile MeHgH et Hg^{2+} en HgH_2 et Hg^0. Ces composés volatils sont concentrés dans une colonne par cryogénisation avant d'être progressivement relargués par chauffage jusqu'à 90°C. Ils sont ensuite décomposés thermiquement dans un four à 800°C, puis transportés par un flux d'hélium (35 $ml.min^{-1}$) vers un spectrophotomètre à fluorescence atomique. La reproductibilité de la méthode varie de 15 % pour des concentrations proches de la limite de détection (quelques $pg.l^{-1}$) à environ 6% pour des concentrations de 0.1 $ng.l^{-1}$ et plus (Cossa et al., 2003).

II-5.8. Microélectrodes (O_2, pH, H_2S)

Le dispositif de microélectrodes utilisé appartient au laboratoire EPOC (Figure 23).

Les profils de O_2, pH et H_2S ont été réalisés ex-situ sur des carottes amenées le plus rapidement possible jusqu'au laboratoire dans une caisse thermostatée. Le temps entre le prélèvement et les premiers profils est inférieur à 2h. Les carottes au moment du prélèvement contiennent environ 15 cm de sédiment et 25 cm d'eau surnageante. La hauteur d'eau surnageante est réduite à 7 cm pour la mesure et les carottes sont immergées dans une caisse contenant de l'eau thermostatée à la température du site. Un bulleur est placée dans l'eau surnageante pour contrôler les concentrations d'oxygène dissous et créer une advection afin de limiter la couche limite de

diffusion au niveau l'interface. Les électrodes sont disposées sur un micromanipulateur piloté par ordinateur pour une vitesse de descente et une résolution contrôlée.

La description analytique précise du principe de ces microélectrodes et de leur mode opératoire sont donnés en Annexe I-B.

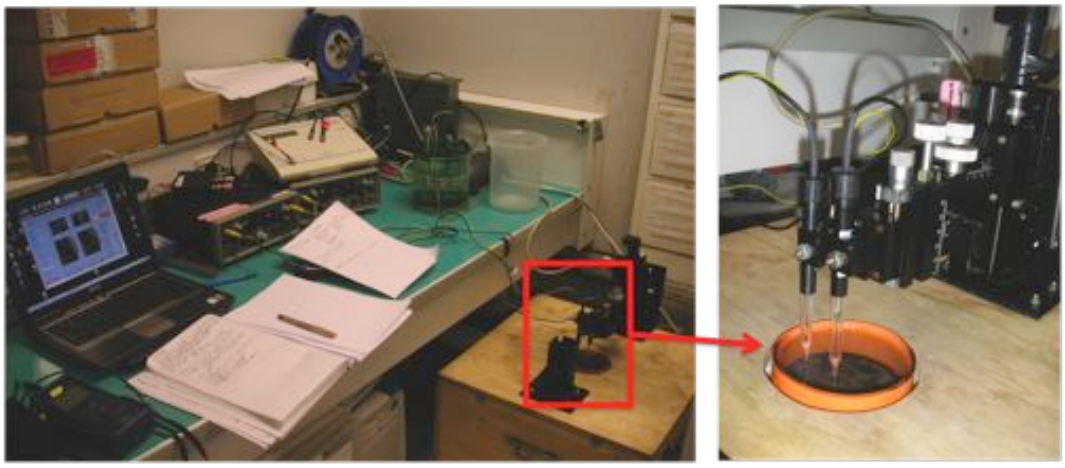


Figure 23 : dispositif de microélectrodes

SYNTHÈSE DES TECHNIQUES ANALYTIQUES

La synthèse des différentes méthodes analytiques utilisées dans le cadre de ce travail est reportée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Synthèse des techniques analytiques utilisées

Compartiment	**Sédiment**						**Colonne d'eau**	**Eau interstitielle ou suprabenthique**			**Organismes benthiques**	
Fraction	Totale	Totale	< 2 mm	< 63 µm	< 63 µm	< 63 µm	Totale	Totale	< 0.2 µm	DGT	Totale	Totale
Conditionnement	Frais	Lyophilisé	Lyophilisé	Lyophilisé	Lyophilisé	Lyophilisé	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun	Lyophilisé	Lyophilisé
Traitement	Aucun	Aucun	Carbonisation Défloculation	Digestion totale	Aucun	Extr. EDTA, EMS pH4/6, ascorbate	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun	Digestion totale	Aucun
PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES												
Teneur en eau/porosité	Par pesée avant et après séchage											
Granulométrie		tamisage mécanique	Granulométre laser									
pH	Multimètre						SH	ME	Multimètre			
Salinité							SH		Multimètre			
T	Multimètre						SH					
Eh	Multimètre						SH					
Turbidité,							SH					
Chlorophylle a							SH					
COMPOSITION CHIMIQUE												
Na									ICP-AES			
Ca, Mg, K, S, P				ICP-AES		ICP-AES			ICP-AES		ICP-AES	
Fe, Mn, Al				ICP-AES/ICP-MS		ICP-AES/ICP-MS			ICP-AES/ICP-MS	ICP-MS	ICP-AES/ICP-MS	
As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn				ICP-AES/ICP-MS		ICP-MS			ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	
Hg_{tot}					AMA-254				CVAFS			AMA-254
MeHg					GC-ICP-MS				GC-ICP-MS			
TOC/TON					CHN							
DOC									TOCmètre			
Minéralogie					DRX							
^{210}Pb					Comptage α							
O_2 dissous							SH	ME				
Alcalinité totale									Spectr.			
ΣPO_4									Spectr.			
ΣH_2S								ME	Spectr.			
SO_4^{2-}									Spectr.			
ΣNH_4									FIA			
tCO_2 (alc. totale)									Spectr.			
ΣNO_3									FIA			

Rq : Spectr. : spectrophotométrie ; ME : microélectrode ; SH : sonde hydrolab.

BIBLIOGRAPHIE

Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments, Berlin.

Carignan, R., 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. Limnology and Oceanography 29, 667-670.

Ciffroy, P., Nia, Y., Garnier, J.-M., 2011. A probabilistic multi-compartmental model for interpreting DGT kinetics in sediments. Environmental, Sciences and Technology. Soumis.

Cossa, D., Averty, B., Bretaudeau, J., Sénard, A., 2003. Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et diméthylmercure.

Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. Nature 367, 545-548.

Etcheber, H., Relexans, J.-C., Beliard, M., Weber, O., Buscail, R., Heussner, S., 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 46, 2249-2288.

Harper, M.P., Davison, W., Tych, W., 1999. Estimation of Pore Water Concentrations from DGT Profiles: A Modelling Approach. Aquatic Geochemistry 5, 337-355.

Harper, M.P., Davison, W., Zhang, H., Tych, W., 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 2757-2770.

Kester, D., Duedall, I., Connors, D., Pytkowicz, R., 1967. Preparation of Artificial Seawater. Limnology and Oceanography 12, 176-179.

Nia, Y., Ciffroy, P., Khalil, H., Rigaud, S., Garnier, J.-M., 2011. Kinetic resupply of metals in artificial sediments coated with iron oxides using DGT and DGT-PROFS model: humic acids and aging effect. En preparation.

Radford-Knoery, J., Cozic, A., Averty, B., Sarazin, G., Jouin, J.C., 2007. The suprabenthic sampler for nearshore environments (Susane): a new device to collect simultaneously closely-spaced water samples immediately above the sediment water interface. Soumis.

Roulier, J.L., Tusseau-Vuillemin, M.H., Coquery, M., Geffard, O., Garric, J., 2008. Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in Chironomus riparius: First results of an experimental study. Chemosphere 70, 925-932.

Scally, S., Davison, W., Zhang, H., 2003. In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in synthetic solutions using DGT. Environmental, Sciences and Technology 37, 1379-1384.

Sochaczewski, L., Tych, W., Davison, B., Zhang, H., 2007. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). Environmental Modelling & Software 22, 14-23.

Tseng, C., de Diego, A., Pinaly, H., Amouroux, D., OFX, D., 1998. Cryofocusing coupled to atomic adsorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. Journal of analytical atomic spectrometry 13, 755-764.

Tusseau-Vuillemin, M., Gilbin, R., Taillefert, M., 2003. A dynamic numerical model to characterize labile metal complexes collected with diffusion gradient in thin films devices. Environmental, Sciences and Technology 37, 1645-1652.

Unsworth, E., Zhang, H., Davison, W., 2005. Use of DGT to measure cadmium speciation in solutions with synthetic and natural ligands: comparison with model predictions. Environmental, Sciences and Technology 39, 624-630.

Zhang, H., Davison, W., 2000. Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films. Analytical Chemistry 72, 4447-4457.

Zhang, H., Davison, W., Knight, B., McGrath, B., 1998. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. Environmental, Sciences and Technology 32, 704-710.

Zhang, H., Davison, W., Miller, S., Tych, W., 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 4181-4192.

CHAPITRE III : EVOLUTION TEMPORELLE ET ETAT ACTUEL DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE L'ETANG DE BERRE

Si de nombreuses études se sont intéressées à la présence de contaminants dans les sédiments de l'étang de Berre, aucune n'a établi de synthèse de chronologie de leurs apports ni tenté de quantifier les influences qu'on eu les réglementations sur les rejets industriels ou les apports de limons issu de la centrale hydroélectrique. Ces problématiques qui sont très importantes pour les gestionnaires font l'objet de ce chapitre.

La **Partie III-1** présente la reconstruction de la chronologie des apports en contaminants inorganiques (Cu, Hg, Pb, Zn) et organiques (PCB et hydrocarbures totaux) dans différentes zones de l'étang de Berre à partir d'un jeu de données sur des mesures de contaminants dans les sédiments reportées dans la littérature. Ces reconstructions permettent de quantifier les influences qu'ont eu les réglementations sur les rejets industriels et les rejets de limons issus de la centrale dans la partie Nord du Grand Etang.

La **Partie III-2** présente l'évolution temporelle des apports en contaminants au cours du temps à partir de profils de concentrations en ETM dans des carottes de sédiments dans les deux zones les plus contaminés identifiées dans la première partie (zone Sud du Grand Etang et Etang de vaine). Ce travail qui constitue un complément à la Partie 1, se concentre sur les ETM (As, Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) et prend en compte les caractéristiques sédimentaires. Elle permet aussi de mettre en évidence des processus de recyclage des ETM dans les sédiments de surface.

Enfin, la **Partie III-3** présente l'état actuel (2008) de la distribution de la contamination dans les sédiments de surface dans l'étang de Vaïne et la zone sud du Grand Etang. Cette distribution est discutée par rapport aux principales caractéristiques sédimentaires et des sources.

PARTIE III-1 – RECONSTRUCTION DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE BERRE: INFLUENCES DES EFFETS DES REGLEMENTATIONS INDUSTRIELLES ET DES APPORTS DE LIMONS ANTHROPIQUES

Une synthèse bibliographique m'a permis de me rendre compte du nombre important de travaux reportant des concentrations de contaminants dans les sédiments de l'étang de Berre (12 rapports ou articles entre 1964 et 2006 reportant plus de 2000 mesures), mais aussi de l'absence de synthèse sur l'évolution de la contamination au cours du temps.

Ces travaux ayant été réalisés par différents auteurs et dans des objectifs différents, la base de données concerne différents contaminants (inorganiques et organiques), différentes zones de l'étang mais aussi différents protocoles analytiques. La principale limite dans l'interprétation d'un tel jeu de données est donc associée à son hétérogénéité qualitative. Dans l'intérêt de pouvoir faire une synthèse de l'ensemble de ces données historiques, nous présentons une méthode statistique basée sur l'identification de zones géochimiquement homogènes pour lesquelles nous pouvons reconstruire l'évolution temporelle de la contamination dans les sédiments de surface. L'objectif de cette reconstruction est de mettre en évidence l'influence qu'ont eu les réglementations sur les rejets industriels ainsi que les apports de limons par l'usine hydroélectrique sur la contamination des sédiments de l'étang de Berre.

Ce travail a été accepté pour publication dans le *Journal of Environmental Management.*

RECONSTRUCTING HISTORICAL TRENDS OF BERRE LAGOON CONTAMINATION FROM SURFACE SEDIMENT DATASETS: INFLUENCES OF INDUSTRIAL REGULATIONS AND ANTHROPOGENIC SILT INPUTS

S. RIGAUD[1*], O. RADAKOVITCH[1]., D. NERINI[2] , P. PICON[3], J.M. GARNIER[1]

[1] – Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (CEREGE), UMR 6635 Aix-Marseille University - CNRS, Europôle Méditerranéen de l'Arbois BP 80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France.

[2] – Laboratoire de Microbiologie, Géochimie et Ecologie Marines (LMGEM), Aix-Marseille University, Campus de Luminy, Case 901, 13288 Marseille, France.

[3] – Groupement d'Intérêt Public pour la Réhabilitation de l'Etang de Berre (GIPREB), 13 cours Mirabeau, 13130 Berre l'Etang, France.

* Corresponding author. Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement, UMR 6635 Aix-Marseille University - CNRS, Europôle Méditerranéen de l'Arbois BP 80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France. Tel. : +33 442 971 560 ; fax : +33 442 971 559. E-mail address: rigaud@cerege.fr (S. Rigaud).

Abstract

These last decades, the Berre lagoon (in southeastern France) has been deeply affected since the 1930s by strong inputs of contaminants associated with industrial development and since 1966 by huge inputs of freshwater and silts due to the installation of a hydroelectric power plant.

Surveys of the surface sediment contamination have been sparsely performed since 1964 for management and research purposes. These surveys were performed by various laboratories that investigated different chemicals and sampling areas using different analysis protocols. Therefore, the available data are disconnected in time and space and differ in quality. In order to reconstruct coherent time series of sediment contamination from this heterogeneous datasets and to discuss the influences of industrial and hydroelectric discharges we used a statistical approach. This approach is based on Principal Component Analysis (PCA) and Fuzzy clustering analysis on data from one extensive survey realized on surface sediments in 1976. The PCA allowed identifying two geochemical indexes describing the main surface sediment geochemical characteristics. The fuzzy clustering analysis on these indexes allowed identifying subareas under the specific influence of industrial or hydroelectric discharges. This allowed us to reconstruct, for each subarea, a coherent and interpretable long-term time series of sediment contamination from the available database. Reconstructed temporal trends allowed us to estimate: (i) the overall decrease of sediment contamination since the mid-1970 attributed to industrial discharge regulations enacted at this period and (ii) the dilution of the concentrations

of sediment bound contaminants induced by the hydroelectric power plant and its associated particulate matter inputs.

Keywords: Sediment contamination; temporal evolution; statistical approach; industrial regulation; hydroelectric power plant; Berre lagoon.

II-1.1. Introduction

Aquatic systems near industrialized areas are subject to inputs of pollutants that constitute a major contamination risk for aquatic ecosystems and human health (Long et al., 1995; McCauley et al., 2000). Because of this, industrial discharge regulations have been enacted in recent decades to decrease the impact of industrial activities on the environment. Public agencies were generally directed to record the changes in contamination level with time and to assess the toxicological risks that pollutants represent to understand the efficiency of the enacted regulations. The most affected areas were also specifically studied in regard to toxicology, contaminant fate and risk assessment. As a consequence, numerous studies on sediment contamination have been conducted through time in economically and ecologically decisive areas that are strongly industrialized, such as the Venice lagoon (e.g., Donazzolo et al., 1981; Pavoni et al., 1988; Sfriso et al., 1995; Bellucci et al., 2002; Frignani, 2005; Bernardello et al., 2006) or San Francisco Bay (e.g.: Luoma et al., 1990; Horneberger et al., 1999; Thompson et al., 1999; Lu et al., 2005).

The Berre lagoon, on the French Mediterranean coast, is one of the largest lagoons in Europe (surface area > 155 Km^2 and volume of water ~ 0.98 Gm^3) and also hosts one of the most important petrochemical industrial areas in Europe (Figure 1). The industrial development around the lagoon began in the early 1930s with the installation of petrochemical factories and intensified in the 1960s with the creation of petroleum and metallurgical complexes as well as numerous factories dedicated to special industrial waste treatment and chemical and electronic production. This intense industrial development caused large inputs of contaminants among them polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), hydrocarbons (HC), and Pb, Zn, Cd, Hg, Cu and As into the lagoon from direct discharges or atmospheric transfer. Two main events had an influence on surface sediment contamination in the Berre lagoon. First, the regulations of industrial discharges to the environment that started in 1972 with the creation by the French government of a specific office (SPPPI: Permanent Secretary for Problems of Industrial Pollution). These regulations primarily aimed at reducing the organic load and amount of suspended matter in the industrial and reducing the sulfur released into the atmosphere. These regulations did not specifically focus on contaminants but indirectly reduced their discharges. In the 1990s, the first specific regulations on metals releases were passed.

Second, the huge amounts of particulate matter (525.10^3 $t.y^{-1}$ from 1967 to 1993 with a peak in the 1970s) that has been added to the lagoon through freshwater discharges from a hydroelectric power plant channel built on the northern shore in 1966 by the French Electricity Company. This freshwater is derived from the Durance River, which drains a large but lightly industrialized watershed. Suspended matter deposited into the lagoon induced a dilution of the concentrations of sediment bound contaminants. These inputs also induced a strong degradation of the benthic population and have been consequently regulated since 1993.

The influence of regulation of industrial discharges or suspended matter input on the sediment contamination is difficult to determine. Data on sediment contamination has been reported in published papers (Georgeaud, 1997; Gleize, 2006; Accornero et al., 2008) and in grey literature studies (Giorgetti, 1981; Bouchard, 1981; Jerome, 1984; Dagregorio, 1985; Arnoux, 1997; Rebouillon et al., 1998; Rebouillon et al., 2000), but these data are disconnected in time and are disparate with respect to sampling areas and analysis protocols. This kind of disconnected database is common for long-term surveys performed by public agencies, and it is thus necessary to develop a methodology that can use this kind of database.

This work describes a methodology to reconstruct temporal trends from available data on organic (polychlorinated biphenyls, PCBs and total hydrocarbons, HC_{tot}) and inorganic (Hg, Pb, Cu and Zn) contaminants in the Berre lagoon sediments using a statistical approach. The results are used to estimate the influence on sediment contamination from (i) industrial discharge regulations enacted during the last decades, which is very important in terms of management, and (ii) the installation of a hydroelectric power plant and its associated particulate matter inputs. To our knowledge, this is the first work reporting the influence of this kind of discharge on contaminants in sediment.

III-1.2. Material and Methods

III-1.2.1. Surface sediment contamination datasets

Our database was constructed from 11 datasets, obtained from published and unpublished studies conducted between 1964 and 2006 that reported metal and organic contamination of the sediment surface. The authors, sampling dates, types of contaminants, numbers of sampling sites and methods of sediment mineralization and sampling are reported in Table 1 Information about grain-size, total organic carbon (TOC) content, salinity and pH are also available for most of these surveys.

From this database, we selected the data regarding trace element contents (Hg, Pb, Cu, Cr and Zn), four polychlorinated biphenyl congeners (congeners 118, 138, 153 and 180, hereafter referred to as PCB_{tot}) and the total hydrocarbons HC_{tot} extracted with chloroform. The composition of the hydrocarbon compounds was never given, but they were always extracted

using the same protocol. All these data were obtained on the grain size fraction < 2 mm. The database contained about 2000 data points on sediment contamination.

It should be noted that, for trace metals, most of the analyses compiled in this database were performed by the same laboratory using partial digestion of the sediment, but that the data obtained from years 1992, 2002 and 2006 were obtained by total digestion of the sediment. These different digestion protocols probably had a large influence on the Cr data because we observed very strong differences in Cr content in these studies. Total sediment mineralization of the samples (HF + HNO_3 + HCl acidic solution) demonstrated Cr contents two to four times higher than partial mineralization of the samples (HNO_3 + HCl acidic solution). This singular result, which was not observed for the other metals, was surely related to the fact that 98% of Cr is included in the residual phase (mainly siliceous matrix), based on sequential extraction experiments (Alary, 1998). Because of this, temporal trends of the Cr contents of the surface sediment could not be reconstructed.

For the 1964 study, five cores were collected in the central basin, but only the upper part of the cores (0-10 cm) is considered here. For all the other studies, surface sediment (0-5 cm) was sampled using a grab sampler (orange peel). It is worth noting that because of the thickness of the sediments sampled and the sedimentation rates, each datum corresponds to the mean of the surface sediment contamination over several years.

The first survey performed in 1964 can be considered as representative of the initial state of the surface sediment contamination before the first industrial regulations were passed and the particulate matter inputs from the hydroelectric channel began. The most ambitious study encompassing the lagoon was performed in 1976 with 97 surface sediment samples (Giorgetti, 1981; Bouchard, 1981; Roux, 1983), and represents the first sampling survey taken after implementation of the industrial discharge regulations and the installation of the hydroelectric power plant. For the studies undertaken in 1981, 1983, 1994, 1996, 1998, 2000 and February 2002, between 14 and 21 sites that had been previously sampled in 1976 were re-sampled.

III-1.2.2. Local and Durance geochemical backgrounds

The level of trace metals in sediments are generally compared to natural levels (the geochemical background) analyzed from adjacent uncontaminated areas, the bottom of sediment cores or soils or rocks representative of the watershed (e.g., Hornberger et al. 1999). In the Berre lagoon, the natural geochemical background should be differentiated into two components: (1) the local geochemical background (LGB) corresponding to trace element levels in sediment deposited prior to industrialization (i.e., from erosion of the local watershed) and (2) the specific background corresponding to the trace element contents of particulate matter entering the northern part of the lagoon from the Durance river (DGB) after 1966.

Trace metal levels for the LGB (Table 2) were measured in samples taken from the deepest part (deeper than 75 cm) of the cores collected for Hg, Pb, Cu and Cr in 1964 (Giorgetti, 1981) and for Zn in 1987 (Arnoux and Roux, 1987).

Trace metal levels for the DGB were measured in sediment trapped in two basins along the hydroelectric channel: the Cadarache and Escale basins, located 85 and 140 km, respectively, upstream from the lagoon (Table 2; Alary, 1998; Jerôme, 1984). Sediments trapped in these basins (constructed in 1980 and 1962, respectively) have integrated information regarding the particulate matter carried by the Durance River and discharged into the lagoon. The metal content in sediments from the Escale (13 m deep core, sampled in November 1993) and Cadarache (4.5 m deep core, sampled in May 1994) basins showed very similar results over their entire profiles (Alary 1998, Table 2). This indicated that the trace metal content of suspended matter in the Durance river has not changed since 1962. For Hg, PCB_{tot} and HC_{tot} in the DGB, only one value was available for each, and it corresponded to a surface sediment sample from the Cadarache basin (Jerôme, 1984).

III-1.2.3. Data analysis

The first step of the analysis was to clean up the database by detecting outliers. An outlier has been defined as a datum outside the 99% confidence interval as defined for each estimated distribution for each variable. We deleted 31 data points (~ 1% of the database) that were attributed to local sediment heterogeneity (several datum outside the confidence interval from the same sediment sample) or to obvious analytical problems (this only concerned all the extremely high Cd contents from the 14 samples of 1981 survey). All statistical processing was performed using "R" software (Kaufman and Rousseeuw, 1990; Dray and Dufour, 2007; R Development Core Team, 2008).

III-1.3. Results: selecting geochemically homogeneous subareas using the statistical approach

To subdivide the lagoon into smaller and more homogeneous geochemical areas with respect to the locations of industrial discharges and particle deposits from the hydroelectric power plant channel, we focused on results from the most detailed surface sediment survey performed in 1976. We first estimated the distribution of Hg, Pb, Cu, Zn, As, PCB_{tot} and HC_{tot} contaminant levels and variables such as Fe and TOC contents from this survey (histograms and non-parametric estimates, see the examples for Hg, Zn and Cu in Figure 2). The multimodality of the density distributions observed indicated that the distribution of contaminants was highly heterogeneous spatially with high variability for which at least three modes of distribution are easily distinguished. Consequently, this suggests that several areas with different geochemical characteristics can be distinguished and allows us to identify them by a statistical approach.

III-1.3.1. Geochemical indexes

A principal component analysis (PCA) was used to reduce the number of geochemical variables from the 1976 study (Fe, Hg, Pb, Cu, Cr, Zn, As, PCB_{tot}, HC_{tot} and TOC) to a smaller number of components (the principal components, PC). TOC and Fe were included for PCA analysis in order to take into account the main geochemical sediment characteristics. Grain size data were not considered here because it does not corresponds to the same grain size fraction than geochemical data (grain size data are on the total sediment while geochemical data are on fraction < 2 mm). The eigenvector decomposition was achieved over the correlation matrix of the entire set of variables. The first principal component (PC1), accounting for 57% of the entire variability, showed variations in the overall mean contamination of the surface sediment. Since all the variables are positively oriented along the first principal axis (Figure 3-A), this factor can be considered as a scale factor. All observations with negative PC1 present low contamination level as well as low Fe and TOC contents. On the contrary, all positive observations correspond to highly contaminated observations with high Fe and TOC contents. Thus this factor of variability can be considered as a contamination index: an increase in the PC1 value signifies an increase in the overall contamination. The second principal component (PC2), accounting for 20% of the entire variability, showed the contrast between two groups of contaminants and can be considered an indicator of the contamination type. A high negative value of PC2 means that the contamination is dominated by PCB_{tot} and HC_{tot}, but a high positive value of PC2 indicated the predominance of Hg, Zn, As and Fe (Figure 3-A).

Figure 4 displays the spatial distribution of both PC1 (indicated by circle size) and PC2 (indicated by grey scale) values on a map of the lagoon. It clearly shows that the most contaminated sites (largest circles) were all located in the Vaïne lagoon and were especially dominated by organic contamination (dark color). In the central basin, the most contaminated sites (large circles) were located in the southern half and were dominated by high levels of Hg, As, Zn and Fe (white or light grey color). The rest of the central lagoon had lower contamination levels (smaller circles) due to a mixture of several contaminants (grey color). Therefore, it appeared that the different mode of distribution identified in Figure 2 well corresponds to specific areas.

To gather data from sites having the same chemical characteristics, we clustered the 97 sites into four groups using fuzzy analysis clustering (Kaufman and Rousseeuw, 1990) based on the PC1 and PC2 values. Using both silhouette plots and a hierarchical clustering (Kaufman and Rousseeuw, 1990), classifying observations in four clusters appeared to be the best compromise to describe the spatial heterogeneity of the geochemical characteristics of the Berre lagoon. Notice that this choice is not unique and is fairly arbitrary which is often the case in non-supervised clustering. Figure 3-B displays the convex hull of each cluster in the space of the two first principal components. The means of the contaminant levels and the mean PC1 and PC2

values of the four clusters are reported in Figure 5. Sites from class D (n = 10) can be distinguished from the other classes because they were clearly more contaminated with organic contaminants, PCB_{tot} and HC_{tot}, but also with Cr, Pb and Cu (a high mean PC1 value and a low mean PC2 value). These sites were also the most enriched in TOC. Sites from classes A (n = 31), B (n = 33) and C (n = 23) showed increasing contamination with Hg, Pb, Cu, Zn and As. The lowest concentrations of these elements observed in class A were close to the LGB (Figure 5. There was no difference in organic contamination between classes A, B and C indicating that differences between these classes were mainly controlled by As, Hg and Zn contents.

III-1.3.2. Identification of sub-areas

The spatial distribution of the contamination index PC1 (symbol size) and the four classes (symbols) from the 97 sites investigated in 1976 in the Berre lagoon allowed for the identification of three main sub-areas (Figure 6):

- The Vaïne Basin area (VB) encompasses all the most contaminated sites (class D). The VB is influenced by the discharge of contaminants from the highly industrialized shores of the Vaïne basin, and the sand bar reduces particle exchange with the central basin (Figure 1).
- The Northern part of the Central Basin (N-CB) encompasses the weakly contaminated sites (17/31) from class A located directly downstream of the hydroelectric power plant channel. N-CB constitutes the area where Durance silt is deposited. It is worth noting that all other sites from class A correspond to sandy areas and showed the highest content of coarse sediments (grain sizes of larger than 63 µm constituted more than 65% of the total sediment in this area, but always < 10% for all other sites).
- The Southern part of the central basin (S-CB) encompasses almost all class C sites (21/23). These more contaminated sites represent a large area that can be considered as representative of central basin contamination without or with the minor influence of Durance silt input. Two reasons support this assumption. First, mineralogical characterization of surface sediments collected in 1976 (Chamley, 1977; Roux, 1983) showed that sites located in the N-CB were mainly composed of illite and chlorite, typical of the Durance river, but in the S-CB or VB area, the clay fraction was essentially composed of smectite and kaolinite from the local watershed. Second, sedimentation rates estimated by Garlan (1992) from bathymetric surveys displayed a strong increase from 0.6 $cm.y^{-1}$ between 1925 and 1962 to 1.2 $cm.y^{-1}$ between 1966 and 1992 in the northern part of the central basin, but they did not change significantly in the southern part ($\sim$ 0.6 $cm.y^{-1}$). Sites of the S-CB located close to the southern shore were also marked by the local influence of a petrochemical plant, particles transported through the Caronte channel, and regular dredging. Consequently, these sites were excluded from the S-CB area in the following.

The remainder of the central basin encompassing sites from class B with intermediate contamination levels was subject to mixed influences and was also not considered in the following discussion.

III-1.4. Discussion

III-1.4.1. Temporal trends in surface sediment contamination

Because no major industrial sites or cities have been built around the lagoon since 1976, we assumed that the sub-areas identified above (VB, N-CB and S-CB) have remained valid since 1976. Thus, the temporal evolution of surface sediment contamination was reconstructed independently for the three sub-areas using the complete database. This was realized for Hg, Pb, Cu, Zn, HC_{tot} and PCB_{tot} because of the large number of available data. For other contaminants for which few data exist (ex: As, Cd, HAP) time series are not presented. Time series for Cr cannot be reconstructed because of analytical bias (Cf part II.1). Each surface sediment contaminant was sparsely analyzed in time and space, and thus, temporal trends of superficial sediment contamination refer to different time-scales: 1964 - 2002 for Hg, 1964 - 2006 for Pb and Cu, 1976 - 2006 for Zn and 1976 - 2002 for HC_{tot} and PCB_{tot}. Means and standard deviations of the Hg, Pb, Cu, Zn, PCB_{tot} and HC_{tot} levels in N-CB, S-CB and VB, together with the number of sites considered in each survey, are reported in Table 2 and Figure 7.

Despite the high variance of sediment contamination in each sub-area, the main features could be distinguished from the time series (Figure 7). The first observation was that zones defined from the 1976 data remained well defined after 1976, but the differences in contaminant levels between areas tended to disappear. The VB always remained more contaminated than the central basin (except for Hg). Contaminant contents were always lower in the N-CB than in the S-CB, except in 1964 before the silt input, when Hg, Pb and Cu levels were highest in the north.

After 1976, the sediment contents of Hg, Pb, Cu, Zn, HC_{tot} and PCB_{tot} decreased in all three areas with a very similar trend in the N-CB and S-CB. In the central basin, the strongest decreases (60 to 90%) were observed for Hg, HC_{tot} and Zn. Pb contents strongly decreased until 1992 (75%) but presented a strong peak in 1998. PCB_{tot} contents were highly variable, but a slight decreasing trend could be detected in the N-CB and S-CB (60 and 30%, respectively). Finally, Cu contents decreased slightly in the S-CB (40%) and remained relatively constant in the N-CB. Sediment concentrations of Hg, Pb, Cu, Zn, PCB_{tot} and HC_{tot} also decreased in the VB significantly after 1976 (up to 80 - 90% for HC_{tot}, PCB_{tot}, Pb and Hg, and about 60% for Zn and Cu).

III-1.4.2. Deciphering processes involved in the temporal trend

Two events definitely had an influence on the temporal evolution of surface sediment contamination in the Berre lagoon: (i) the regulation of industrial contaminant discharges that

was progressively applied after 1972, and (ii) the input of weakly contaminated silt from the Durance River since 1966 from the hydroelectric power plant channel.

Because the deposition of Durance particulate matter did not occur in the S-CB and VB areas, the temporal trends of contamination in the S-CB and VB must reflect the evolution of industrial contaminant discharges into these parts of the lagoon as well as the effect of regulations after 1972. Such effects were combined with the Durance silt input in the N-CB that were mixed with locally originating suspended matter.

III-1.4.2.1. Influence of regulations on industrial discharges

The decrease of sediment contamination in the S-CB and VB after 1976 can be directly attributed to the regulations on industrial discharge that began just 4 years earlier. The efficiency of the regulations can be examined by comparing contaminant levels with preindustrial levels (LGB). This efficiency was particularly clear for Hg and Zn in the S-CB because they reached LGB values in 2002 and 1983, respectively. In the VB, although regulations caused a strong decrease of trace elements and PCB_{tot} and HC_{tot}, levels always remained above the LGB values (except for Hg in 2002). This suggested that some inputs still occurred (particularly for Pb and PCB_{tot}) that fluctuated with time.

Comparing the contaminant levels of 1976 (the first data obtained after enactment of the industrial regulations) with the most recent levels leads to the conclusion that the industrial discharge regulations allowed a mean decrease of 90 to 70% for Hg, HC_{tot}, Zn and Pb, and 50 to 30% for Cu and PCB_{tot}. Such recent decreases in contaminants contents in sediments were also reported from sediment cores dated using radioelements in other areas where regulations were applied such as San Francisco Bay (Horneberger et al., 1999), Delaware estuary (Church et al., 2006) or Venice Lagoon (Frignani et al., 1997).

III-1.4.2.2. Influence of silt input from the hydroelectric power plant channel

When analyzing the temporal trends for the N-CB and S-CB areas, two periods have to be distinguished: The period between 1964 and 1976, during which two different trends are observed between the N-CB and S-CB, and the period after 1976, during which the contaminant contents in both areas follow the same trend (Figure 7).

From 1964 to 1976, the temporal trends differed between the N-CB and S-CB with a strong increase in Hg, Pb and Cu contents in the S-CB and a lower increase (or even decrease) in the N-CB. From these differences, a mass balance could be attempted in order to characterize the influence of silt input from the hydroelectric power plant channel. This mass balance was performed assuming two hypotheses. First, the different trends were due to dilution by the silt input from the hydroelectric channel in the N-CB (contaminant levels in suspended matter from the Durance River were lower than in the lagoon surface sediment). Second without silt input,

contaminant contents in the N-CB would have followed the same trends as in the south. Indeed, this last hypothesis is supported by the very similar temporal trends of contaminants contents in surface sediment in S-CB and N-CB after 1976.

Therefore, the relative increase of each element between 1964 and 1976 in the S-CB (X_i = 410% for Hg, 226% for Pb and 151% for Cu) can be combined with their concentrations in 1964 in N-CB ($C_{M64,i}$) to estimate the theoretical contents in 1976 in the N-CB ($C_{T76,i}$) without dilution:

$$C_{T76,i} = C_{M64,i}(1+X_i)$$

Then, the relative contaminant dilution (D in %) induced by the silt input into the N-CB between 1964 and 1976 can be estimated by comparing the measured ($C_{M76,i}$) and theoretical ($C_{T76,i}$) concentrations in 1976 in the N-CB according to:

$$D\ (\%) = (C_{T76,i} - C_{M76,i}) / C_{M76,i} .100$$

D varied between 80-85% for Hg and Pb and 50% for Cu. The lower dilution for Cu was due to the relatively high Cu content of Durance silt (Table 2 and Figure 7).

After 1976, the influence of silt input can be roughly evaluated from the ratios between the S-CB contaminant levels and the N-CB contaminant levels. These ratios were between 1.7 (Cu) and 4.4 (Pb) in 1976 and have decreased progressively to 1.0 (Cu and Pb) and 1.8 (Hg) in the most recent data. This indicates that the differences between the N-CB than S-CB have tended to disappear and can be attributed to a decrease in the dilution rate in the N-CB because the mean annual flux of silt delivered to the lagoon shifted from 660.10^3 t/y (1966 to 1981) to 340.10^3 t/y (1981 to 1992) and 100.10^3 t/y (1992 and 2006), in line with the new regulations.

III-1.5. Conclusions

This work presents a methodology to obtain information from a large but disparate database. This methodology, which is based on statistical techniques, allowed us to identify geographical homogeneous sub-areas in terms of physical or geochemical parameters. The mean concentration of a given element in a sub-area can be considered as representative of the entire zone. Therefore, if the concentration of a given element is known for other periods, the temporal trend of this element can be determined over the entire period. Although it is necessary to obtain an extensive study from which sub-areas can be identified, the method can be applied to a large variety of variables (e.g., contaminants, nutrients) and used for any complex system such as lagoons, estuaries or rivers. This method can be very useful for management purposes because it converts data into information (Dennison, 2008) and because it is based on surface sampling data, an approach commonly used in monitoring programs (although sometimes with changes in the sampling scheme).

In this paper, we applied this methodology to determine temporal trends of inorganic (Hg, Pb, Cu and Zn) and organic (PCB_{tot} and HC_{tot}) contaminant levels in surface sediments of the Berre

lagoon, a heavily industrialized area of economic, sociologic and ecologic importance. The three sub-areas identified allowed quantification of the effects of industrial discharge regulations enacted during recent decades and the influence that silt input from a hydroelectric power plant had on the sediment contamination. In this case, industrial regulations starting in the 1970s decreased contaminant levels in the surface sediment from 30 to 90% (depending on contaminant) and even (in the case of Hg and Zn) reaching levels similar to those from the preindustrial period. However, some important contaminant inputs (e.g. Pb and PCB_{tot}) were still present in the lagoon.

Meanwhile, large inputs of weakly contaminated river silt from the outflow of a hydroelectric power plant have been deposited in the northern part of the lagoon and were mixed with suspended matter of local origin. This caused an important dilution of the contaminants that reached up to 80 - 85% in the case of Hg and Pb. The decrease was lower for Cu (50%) because the silt material contained Cu levels above that of the preindustrial sediment. The influence of dilution by silt input decreased after 1976, because silt discharges were at that point subjected to regulation and laws.

Acknowledgements

We acknowledge Région Provence-Alpes-Côtes-d'Azur and GIPREB (Groupement d'Intérêt Public pour la Réhabilitation de l'Etang de Berre) for financial funding and Mr. A. Arnoux for providing data on sediment analysis. Constructive comments from two anonymous reviewers significantly improved this manuscript, and their efforts were much appreciated.

REFERENCES

Accornero, A., Gnerre, R. and Manfra, L. (2008). Sediment concentrations of trace metals in the Berre lagoon (France): An assessment of contamination Archives of Environmental Contamination and Toxicology 54, 372-385.

Alary, C. (1998). Mécanismes et bilans de l'érosion dans un bassin versant méditerranéen aménagé : le cas de la Durance (S-E France). pp. 317. Université Aix-Marseille III.

Arnoux, A. (1997). Commentaires sur l'évolution récente des sédiments de l'étang de Berre (1994-1996). pp. 30. Université de la Méditerranée: Laboratoire d'hydrologie et de molysmologie aquatique.

Arnoux, A. and Roux, M. R. (1987). Etude sédimentologique, minéralogique et géochimique de la carotte n°3 – Berre. pp. 18. Université Aix-Marseille II: Laboratoire d'hydrologie et de molysmologie aquatique.

Bellucci, L. G., Frignani, M., Paolucci, D. and Ravanelli, M. (2002). Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area Science of the Total Environment 295, 35-49.

Bernardello, M., Secco, T., Pellizzato, F., Chinellato, M., Sfriso, A. and Pavoni, B. (2006). The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals Chemosphere 64, 1334-1345.

Bouchard, P. (1981). Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 1ère partie: La pollution organique, pp. 176. Université de Marseille.

Chamley, H. (1977). Minéralogie des sédiments superficiels de l'étang de Berre - état 1976. Université de la Méditerranée: Laboratoire de géologie marine et de sédimentologie appliquée.

Church, T. M., Sommerfield, C. K., Velinsky, D. J., Point, D., Benoit, C., Amouroux, D., Plaa, D. and Donard, O. F. X. (2006). Marsh sediments as records of sedimentation, eutrophication and metal pollution in the urban Delaware Estuary Marine Chemistry 102, 72-95.

Dagregorio, J. M. (1985). Evolution chimique des fonds de l'étang de Berre entre 1976 et 1981. pp. 76. Marseille: Faculté de pharmacie

Denisson, W. (2008). Environmental problem solving in coastal ecosystems : a paradigm shift to sustainability Estuarine coastal and shelf science 77, 185-196.

Donazzolo, R., Merlin, O. H., Vitturi, L. M., Orio, A. A., Pavoni, B., Perin, G. and Rabitti, S. (1981). Heavy-metal contamination in surface sediments from the gulf of Venice, Italy Marine Pollution Bulletin 12, 417-425.

Dray, S., Dufour, A.B. (2007). The ade4 package: implementing the duality diagram for ecologists Journal of Statistical Software 22, 1-20.

Frignani, M., Bellucci, L. C., Langone, L. and Muntau, H. (1997). Metal fluxes to the sediments of the northern Venice Lagoon Marine Chemistry 58, 275-292.

Frignani, M., Bellucci, L. G., Favotto, M. and Albertazzi, S. (2005). Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon Environment International 31, 1011-1022.

Garlan, T. (1992). Evolution de la bathymétrie de l'étang de Berre. pp. 44. Service hydrographique et océanographique de la marine

Georgeaud, V., Rochette, P., Ambrosi, J. P., Vandamme, D. and Williamson, D. (1997). Relationship Between Heavy Metals and Magnetic Properties in a Large Polluted Catchment: The Etang de Berre (South of France) Physics and Chemistry of the Earth 22, 211-214.

Giorgetti, C. (1981). Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2ème partie: la pollution inorganique. pp. 132. Université de Marseille.

Gleize, N. (2006). Pollution métallique de l'étang de Berre. pp. 35. Ecole doctorale des sciences de l'environnement - Université Aix-Marseille III.

Hornberger, M. I., Luoma, S. N., van Geen, A., Fuller, C. and Anima, R. (1999). Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California Marine Chemistry 64, 39-55.

Jerôme, C. (1984). Evolution récente des sédiments de l'étang de Berre. In Faculté des sciences de Luminy. pp. 141. Université Aix-Marseille II.

Kaufman, L. and Rousseeuw, P. J. (1990). Finding Groups in Data: An Introduction to Cluster Analysis. New York, Wiley.

Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L. and Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19, 81-97.

Lu, X. Q., Werner, I. and Young, T. M. (2005). Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay Environment International 31, 593-602.

Luoma, S. N., Dagovitz, R. and Axtmann, E. (1990). Temporally intensive study of trace metals in sediments and bivalves from a large river-estuarine system: Suisun Bay/delta in San Francisco Bay The Science of The Total Environment 97-98, 685-712.

McCauley, D., DeGraeve, G. and Linton, T. (2000). Sediment quality guidelines and assessment :overview and research needs Environmental Science & Policy 3, 133-144.

Pavoni, B., Marcomini, A., Sfriso, A. and Orio, A. A. (1988). Multivariate analysis of heavy metal concentrations in sediments of the lagoon of Venice The Science of The Total Environment 77, 189-202.

R Development Core Team (2008). R: A language and environment for statistical computing. In (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Rebouillon, P., Diana, C. and Monod, J.-L. (1998). Rapport "Sédiment 1998" - Etang de Berre. pp. 98. Université de la méditerranée: Laboratoire d'hydrologie et de molysmologie aquatique.

Rebouillon, P., Monod, J.-L., Diana, C., Sarrazin, L., Wafo, E., Schembri, T., Pecchia, M. and Judiccone, D. (2000). Rapport "Sédiment 2000" - Etang de Berre. In (U. d. l. méditerranée, Laboratoire d'hydrologie et de molysmologie aquatique.

Roux, R. M. (1976). Etude sédimentologique de l'étang de Berre, état 1976. Rapport pour le Secrétariat Permanent pour la Prévention des Pollutions Industrielles. Marseille: SPPPI.

Roux, R. M. (1983). L'étang de Berre - sédiments et dynamique sédimentaire. pp. 64. Centre national pour l'exploitation des océans.

Sfriso, A., Marcomini, A. and Zanette, M. (1995). Heavy-metals in sediments, SPM and phytozoonbenthos of the lagoon of Venice. Marine Pollution Bulletin 30, 116-124.

Thompson, B., Anderson, B., Hunt, J., Taberski, K. and Phillips, B. (1999). Relationships between sediment contamination and toxicity in San Francisco Bay. Marine Environmental Research 48, 285-309.

Table 1: information on the sampling surveys compiled for this work. The column "mineralization" refers to the methodology used for sediment digestion before analysis.

Sampling date	Contaminants analysed	Number of sites	Sampling method	Mineralization	Reference
June 1964	Hg, Pb, Cu, Cr, As, Mn (TOC, N_{tot})	5	Core (0-10 cm)	partial	Giorgetti, 1981
June 1976	Hg, Pb, Cu, Cr, Zn, As, Fe, PCB_{tot}, HC_{tot} (TOC, N_{tot}, grain size)	97	Orange peel	partial	Giorgetti, 1981; Bouchard, 1981; Roux, 1976
Nov. 1981	Hg, Pb, Cu, Cr, Cd, Zn, Fe, Mn, PCB_{tot}, HC_{tot} (TOC, N_{tot}, grain size)	14	Orange peel	partial	Dagregorio, 1985
Nov. 1983	Pb, Cu, Cr, Zn, Fe, Mn, PCB_{tot} (TOC, N_{tot})	14	Core (0-5 cm)	partial	Jerôme, 1984
Oct. 1992	Pb, Cu, Cr, Cd, Zn, Fe, Mn	14	Orange peel	total	Georgeaud, 1997
May 1994	Hg, Pb, Cu Cr, PCB_{tot}, HAP, HC_{tot} (grain size, TOC, P_{tot}, N_{tot})	19	Orange peel	partial	Arnoux, 1997
Dec. 1996	Hg, Pb, Cu, Cr, Cd, PCB_{tot}, HAP, HC_{tot} (grain size, TOC, P_{tot}, N_{tot})	19	Orange peel	partial	Arnoux, 1997
Nov. 1998	Hg, Pb, Cu, Cr, Cd, PCB_{tot}, HAP, HC_{tot} (grain size, TOC, N_{tot}, P_{tot}, S_{tot})	21	Orange peel	partial	Rebouillon et al., 1998
Dec. 2000	Hg, Pb, Cu, Cr, Cd, PCB_{tot}, HC_{tot} (grain size, TOC, N_{tot}, P_{tot})	21	Orange peel	partial	Rebouillon et al., 2000
Feb. 2002	Hg, Pb, Cu, Cr, Cd, PCB_{tot}, HAP_{tot} (grain size, TOC, N_{tot}, P_{tot})	21	Orange peel	partial	Gipreb, pers. com.
June 2002	Cr, Zn, Cu, Pb, Ni, As, Cd, and Hg	17	Orange peel	total	Accornero et al., 2008
May 2006	Pb, Cu, Cr, Zn, As, Fe, Mn, (grain size)	9	Orange peel	total	Gleize, 2006

Table 2: Means, standard deviations and numbers of sites used for Hg, Pb, Cu, Cr, Zn, PCB_{tot} and HC_{tot} levels in the three areas identified (N-CB, S-CB and VB areas). The local geochemical backgrounds (LGB) and the Durance geochemical background (DGB) are also reported.

Element	area		LGB	DGB*	Jun-64	Jun-76	Nov-81	Nov-83	Oct-92	May-94	Dec-96	Nov-98	Dec-00	Feb-02	Jun-02	May-06
Hg ($\mu g.g^{-1}$)	S-CB	mean	0,14 ± 0,03	(0,26)	0.26	1.33	1.28			0.7	0.7	0.7	0.4	0.16		
		s.d.			0.10	0.4	0.4			0.2	0.1	0.2	0.2	0.06		
		n			2	18	2			3	3	2	3	3		
	N-CB	mean			0.53	0.48	0.59			0.3	0.25	0.4	0.13	0.09		
		s.d.			0.25	0.14	0.06			0.0	0.13	0.1	0.00	0.01		
		n			2	15	2			2	2	2	2	2		
	VB	mean				0.80				0.8	0.72	0.9	0.19	0.20	0.09	
		s.d.				0.16				0.0	0.58	0.4	0.05	0.12	0.15	
		n				10				2	3	3	3	3	6	
Pb ($\mu g.g^{-1}$)	S-CB	mean	11 ± 4	14,5 ± 1,4	22	70	52	27	16	31	42	52	28	20	36	32
		s.d.			5	16	25	2	7	5	11	3	11	3		1
		n			2	18	2	2	3	3	3	3	3	3	1	2
	N-CB	mean			35	16	14	15	9	12	35	37	14	13	18	30
		s.d.			6	5	2	4	1	1	4	4	0	4		
		n			2	15	2	2	3	2	2	2	2	2	1	1
	VB	mean				186			47	83	47	81	65	65	64	34
		s.d.				81			3		14	13	28	37	15	9
		n				10			2	1	3	3	3	3	6	7
Cu ($\mu g.g^{-1}$)	S-CB	mean	11.6 ± 1.5	24 ± 3	17	41	36	28		31	26	26	27	20	25	29
		s.d.			1	2	0	2		2	4	1	4	1		1
		n			2	18	2	2		3	2	3	3	3	1	2
	N-CB	mean			21	25	25	27		24	22	23	23	22	20	29
		s.d.			1	2	1	5		1	1	2	1	2		
		n			2	14	2	2		2	2	2	2	2	1	1
	VB	mean				67			111	86	88	78	83	77	112	82
		s.d.				14			6	33	22	19	8	31	21	19
		n				10			2	2	2	3	3	3	6	7
Cr ($\mu g.g^{-1}$)	S-CB	mean	19 ± 5	70 ± 14	19	29	38	32	66	35	45	47	33	66	73	73
		s.d.			2	2	0	3	20	3	25	7	3	3		3
		n			2	18	2	2	3	3	3	3	3	3	1	2
	N-CB	mean			19	24	33	30	66	32	31	30	30	63	60	64
		s.d.			4	3	1	2	5	2	1	5	1	9		
		n			2	15	2	2	3	2	2	2	2	2	1	1
	VB	mean				67			111	86	52	78	83	77	112	82
		s.d.				15			6	33	28	19	8	31	21	19
		n				9			2	2	2	3	3	3	6	7
Zn ($\mu g.g^{-1}$)	S-CB	mean	80 ± 28	72 ± 8		463	321	119	111						83	105
		s.d.				123	37	11	35							13
		n				18	2	2	3						1	2
	N-CB	mean				176	159	96	83						64	89
		s.d.				24	12	8	3							
		n				15	2	2	3						1	1
	VB	mean				379			187						128	151
		s.d.				61			12						21	40
		n				10			2						6	7
HC ($\mu g.g^{-1}$)	S-CB	mean		(44)		964	755			357	220	222	368			
		s.d.				224	7			21	209	33	153			
		n				16	2			3	3	3	3			
	N-CB	mean				459	115			90	65	55	173			
		s.d.				259	49			127	21	21	4			
		n				15	2			2	2	2	2			
	VB	mean				15200				3150	1253	973	1275			
		s.d.				1574				919	620	333	285			
		n				9				2	3	3	3			
PCB ($ng.g^{-1}$)	S-CB	mean		(20)		38	41	31			39	50	38	23		
		s.d.				17	22	6			4	21	9	4		
		n				18	2	2			3	3	3	2		
	N-CB	mean				33	20	10			17	28	15	12		
		s.d.				12	6	2			19	0	5	3		
		n				15	2	2			2	2	2	2		
	VB	mean				277					65	42	55	38		
		s.d.				77					21	29	4	32		
		n				9					3	3	3	3		

* mean DGB values are from Alary (1998) from 4.5 and 13.5 m depth sediment cores collected in Cadarache (n=10) and l'Escale (n=56) basins ± 1 standard deviation
Values in brakets are from Jerôme (1984) from one surface sediment sampling in Cadarache basin

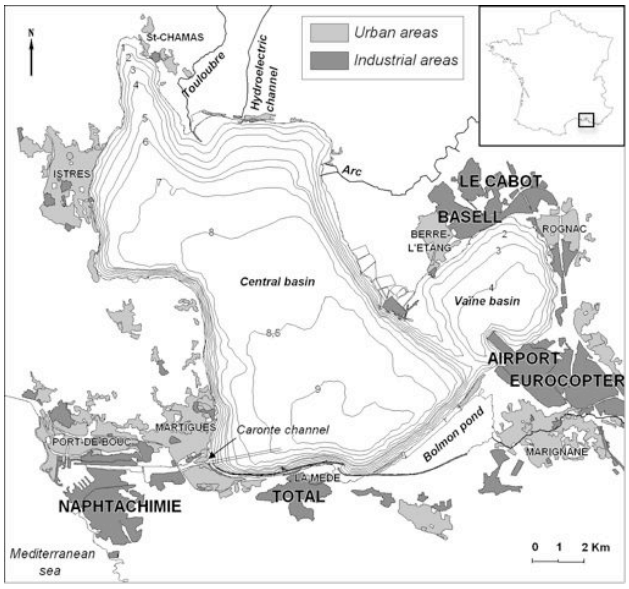


Figure 1: Location of the Berre lagoon, its main cities and industrial areas.

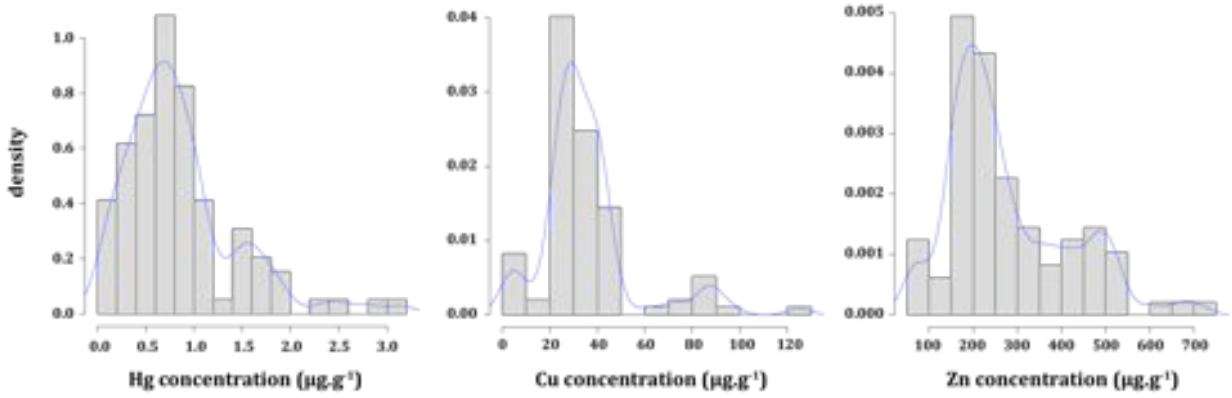


Figure 2: Density distributions of Cu, Hg and Zn in the 97 surface sediment samples taken in 1976.

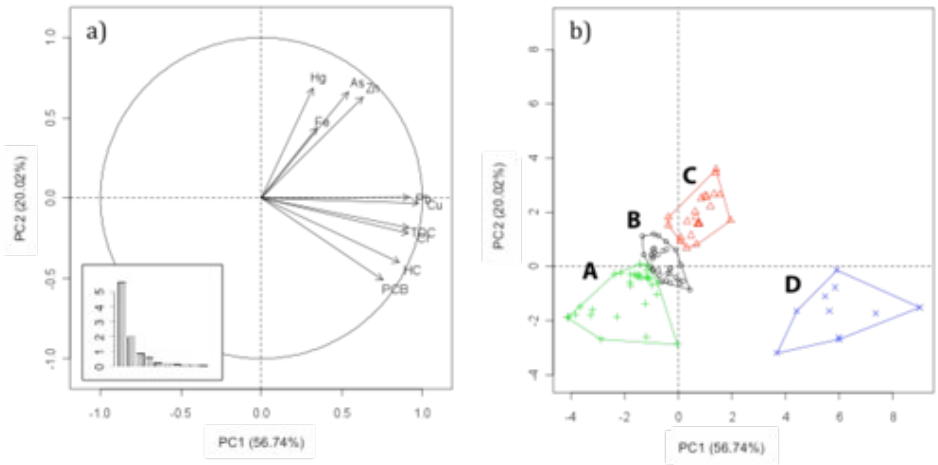


Figure 3: Plot of the spatial observations of the first two principal components of the analysis of the 97 surface sediment samples taken in 1976. a) Related scores of the variables and eigenvalues (histogram in insert). b) Related scores of the observations. Results of the classification of observations into 4 clusters displayed by different symbols and by their convex hull.

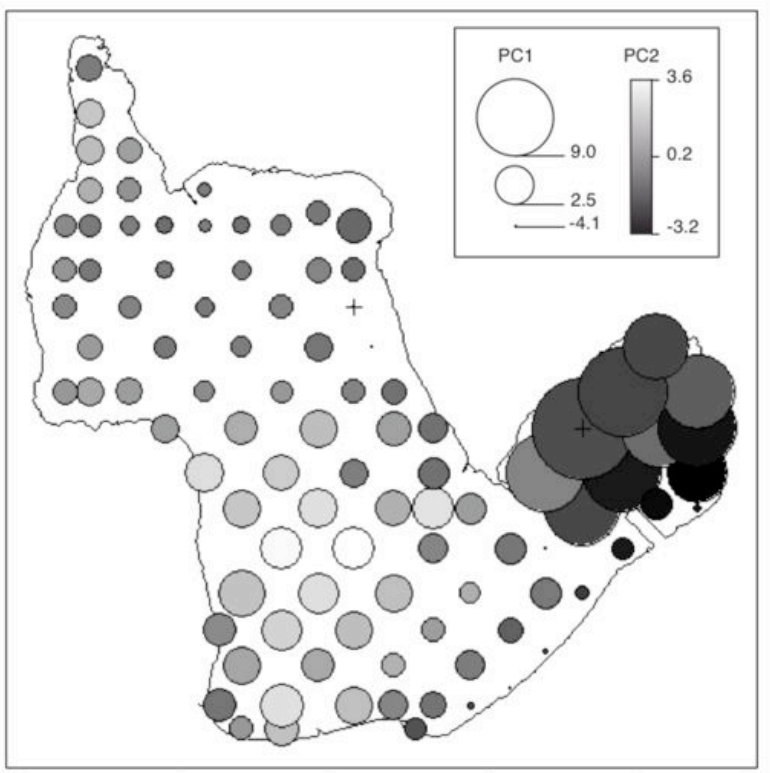
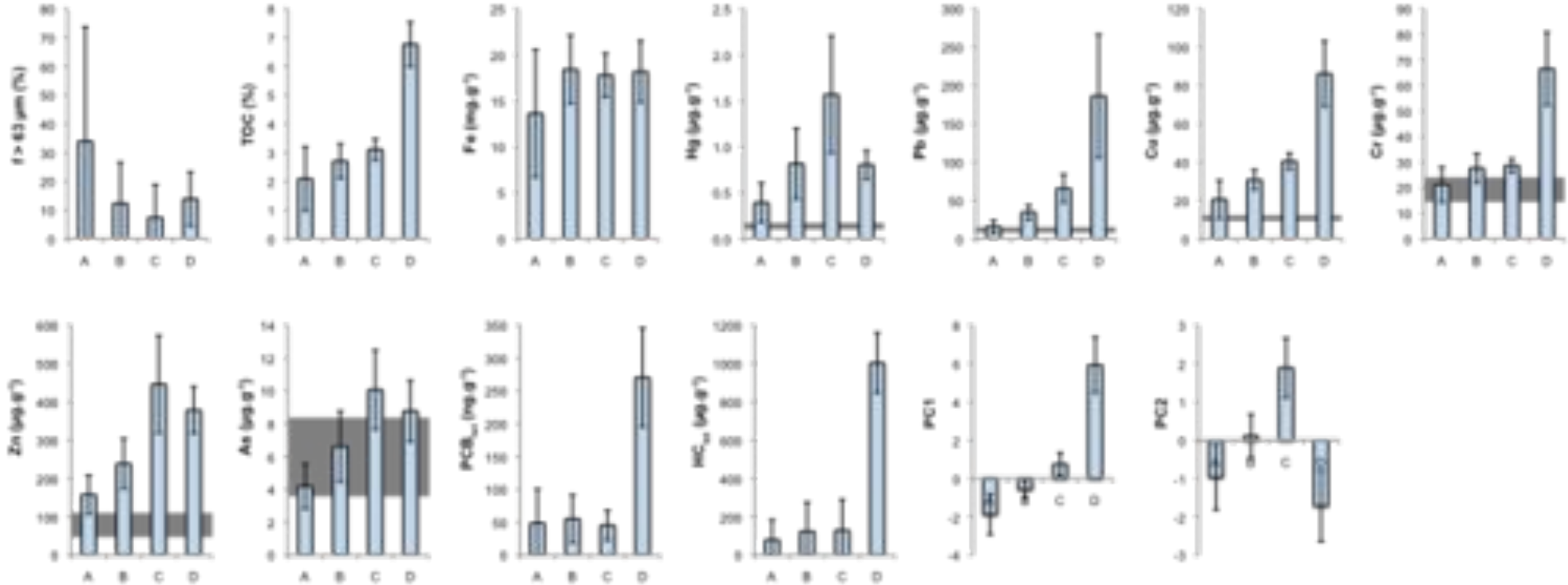


Figure 4: Spatial representation of PC1 (circle radius size) and PC2 (grey scale) values of the 97 surface sediment samples taken in 1976. The minimum and maximum contaminated sites are indicated using + signs.

Figure 5: Mean fractions < 63 µm, TOC, Fe, Hg, Pb, Cu, Cr, Zn, As, PCBtot, HCtot and mean PC1 and PC2 values (± 1 standard deviation) for the A, B, C and D classes identified by fuzzy clustering on PC1 and PC2 values of the 97 surface sediment samples taken in 1976. The local geochemical background (LGB) is also reported for Hg, Pb, Cu, Cr, Zn and As using grey rectangles.



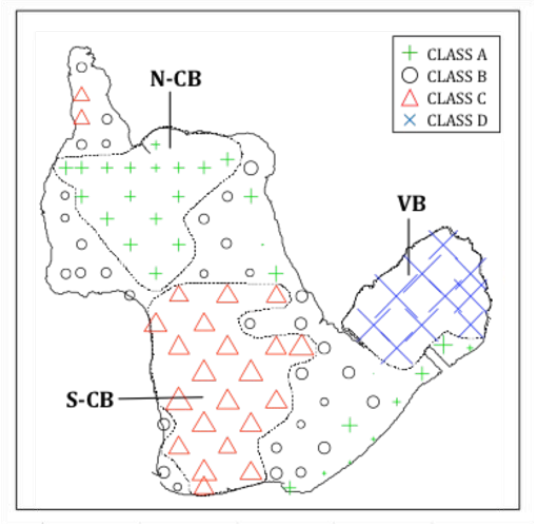


Figure 6: Localization of the sub-areas: VB, N-CB and S-CB. Symbols represent the four clusters identified by fuzzy clustering on the PC1 and PC2 values of the 97 surface sediment samples taken in 1976. PC1 values are also indicated by the size of symbols.

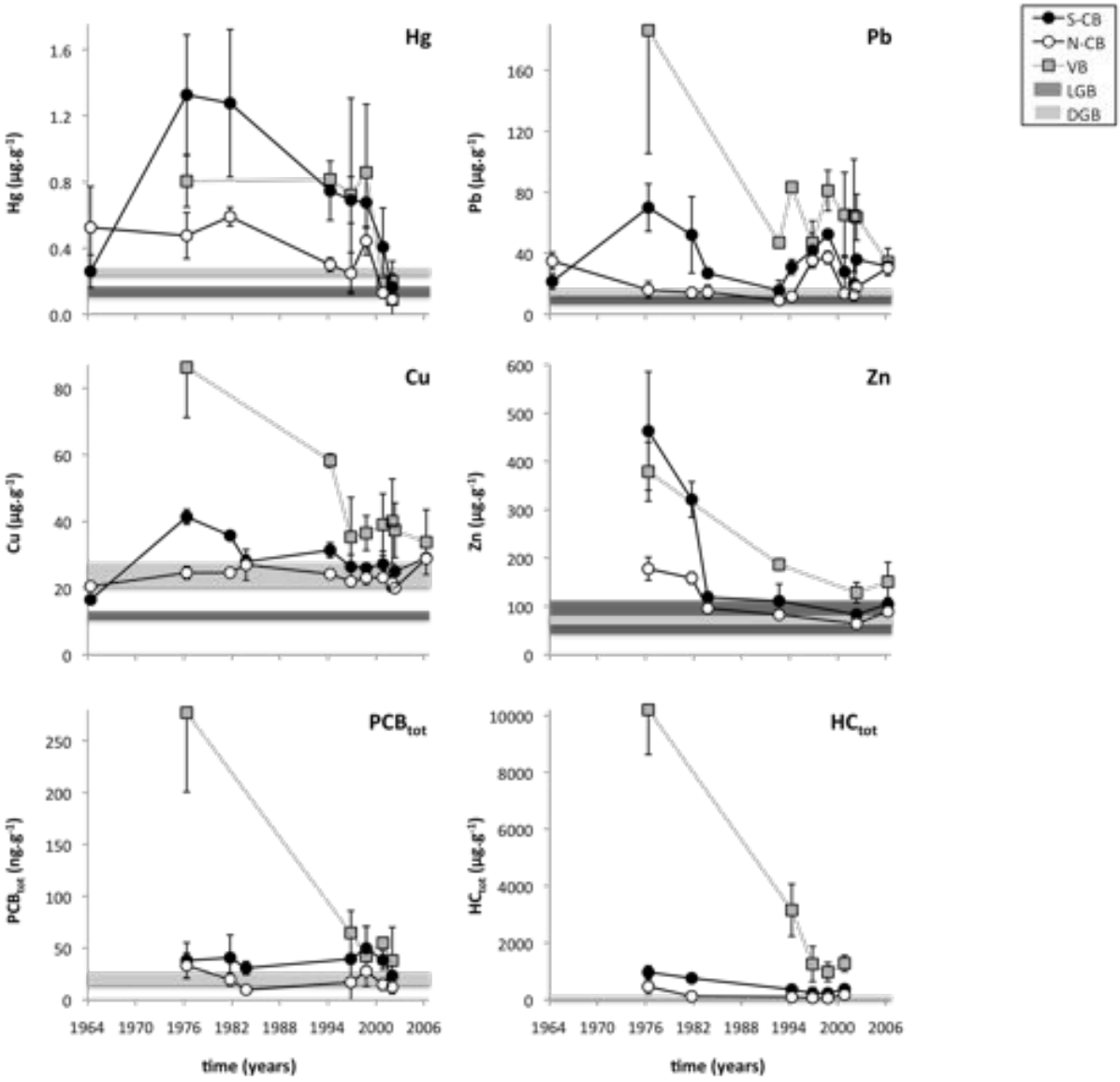


Figure 7: Temporal variations of mean Hg, Pb, Cu, Cr, Zn, PCBtot and HCtot contents in surface sediments in the N-CB, S-CB and VB areas. The geochemical backgrounds LGB and DGB are also reported where available.

PARTIE III-2 – EVOLUTION TEMPORELLE DES APPORTS EN ETM A PARTIR DE CAROTTES DE SEDIMENT

III-2.1. Introduction et objectifs

La reconstruction de l'évolution temporelle de la contamination des sédiments de surface de l'étang de Berre à partir d'une synthèse bibliographique (Rigaud et al., 2011 ; Partie III-1) montre que les concentrations en ETM (Hg, Pb, Cu et Zn) dans les sédiments de surface ont fortement diminuées depuis les années 1970. Cependant, ce travail présente certaines limites : 1) les études utilisées pour réaliser cette reconstruction temporelle sont parfois séparées par plus d'une décennie et aucune information n'est disponible avant 1964, ce qui limite l'étendue et la résolution de l'évolution temporelle, 2) les sédiments de surface intègrent plusieurs années de dépôts sédimentaires, 3) les processus d'accumulation des ETM dans les sédiments de surface ne sont pas considérés et 4) l'évolution temporelle de certains ETM, dont les rejets sont fortement suspectés (ex : As, Co, Cd, Cr et Ni, Cf Partie III-2, Accornero et al., 2008), n'ont pu être reconstruite faute de données disponibles dans les études antérieures.

Cette partie III-2 permet de compléter les informations apportées dans la Partie III-1 à partir des profils des principales caractéristiques physicochimiques et des teneurs en ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) dans des carottes de sédiments intégrant les dernières décennies de sédimentation dans la zone sud du Grand Etang et l'étang de Vaïne. Les objectifs de cette étude complémentaire sont 1) d'affiner l'historique des apports en ETM (incluant des ETM non disponibles dans l'étude de la Partie III-1), 2) de quantifier les influences qu'ont eu les règlementations sur les rejets industriels et de 3) mettre en évidence d'éventuels processus géochimiques modifiant la distribution verticale des ETM.

III-2.2. Echantillonnage et analyses

Des carottes de sédiments prélevées en juin 2010 dans le centre de la zone Sud du Grand Etang (SA-10) et de l'étang de Vaïne (V-10) (Figure 24) sont découpées en tranches de 0.5 à 2 cm d'épaisseur. Des analyses granulométrique sur la fraction totale, ainsi que les concentrations en majeurs (Ca, Mg, S, P, Al, Fe et Mn), en éléments traces (As, Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn), et en carbone inorganique total (CIT), carbone organique total (COT) et azote total (N_{tot}) sur la fraction < 63 µm ont été déterminées selon les protocoles présentés dans le Chapitre II. Les concentrations en éléments majeurs et traces dans la fraction réductible (extraction ascorbate ; Chapitre II) ont aussi été analysées.

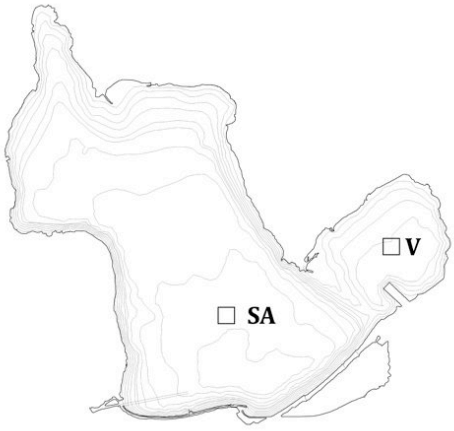


Figure 24 : localisation des sites pour le carottage des sédiments en juin 2010.

Les principales phases minérales dans les carottes ont été déterminées à différentes profondeurs (surface, intermédiaire et fond) par DRX.

III-2.3. Résultats

III-2.3.1. Granulométrie

Les distributions granulométriques des sédiments sont présentées dans la Figure 25 et en Annexe II-B. Dans les deux carottes, les sédiments sont constitués de limons (51-81%) et d'argile (13-28%). Les sables sont présents sous forme de sables fins dans des proportions toujours < 20 % excepté dans le premier niveau de la carotte SA (37% de sables fins et 3% de sables moyens). La fraction > 2 mm qui correspond à des coquilles ou fragments de coquilles est absente dans le site SA-10 et toujours < 15% en masse dans le site V-10, les valeurs maximales étant rencontrées en surface et diminuant avec la profondeur (Annexe II-B).

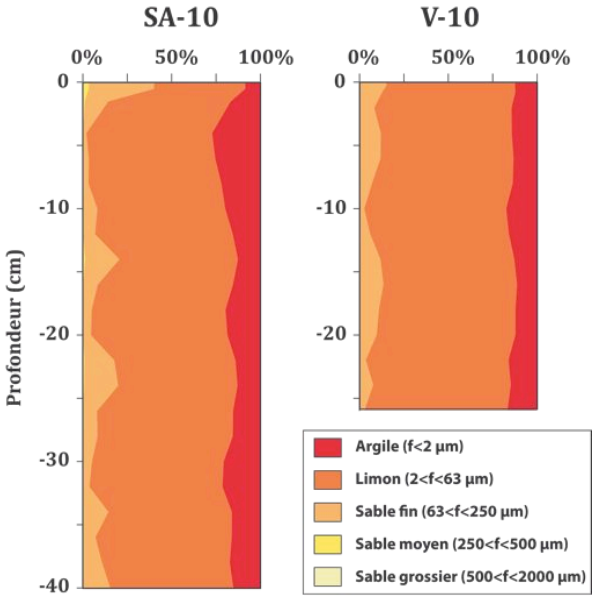


Figure 25 : distribution de la granulométrie dans les carottes de sédiments SA-10 et V-10 dans la fraction < 2 mm.

La granulométrie dans la fraction sur laquelle les analyses ont été effectuées (f < 63 µm) est constante le long des profils dans les deux carottes (limon : 81±3 % dans SA-10 et 85±1 % dans V-10).

III-2.3.2. Composition chimique en éléments majeurs et minéralogie

Les teneurs en éléments majeurs des sédiments sont relativement homogènes dans les deux carottes : CIT (4.8±0.4%), Ca (150±16 $mg.g^{-1}$), Al (39±9 $mg.g^{-1}$), Fe (21±2 $mg.g^{-1}$), S (13±2 $mg.g^{-1}$), Mg (9±1 $mg.g^{-1}$), P (0.5±0.1 $mg.g^{-1}$) et Mn (0.37±0.07 $mg.g^{-1}$) (Figure 26, Annexe II-B). Les profils verticaux de concentrations sont relativement similaires entre les deux sites excepté pour Al qui est très variable dans V-10. On note aussi des enrichissements en Fe, Mn et Mg au niveau de l'interface eau/sédiment (IES) dans les deux sites ainsi que des enrichissements en CIT entre -2 et -4 cm. Les profils de Fe et S sont très similaires à partir de -3 cm dans V-10 et augmentent avec la profondeur.

Les profils de COT et N_{tot} montrent des concentrations maximales au niveau de l'IES et une diminution avec la profondeur. Les concentrations en COT dans V-10 sont plus élevées et plus variables que dans SA-10 et présentent un pic à -10 cm (Figure 26).

Les compositions minéralogiques totales (DRX) sont similaires entre les deux sites et le long du profil avec la présence majoritaire de calcite et d'aragonite ($CaCO_3$), de quartz (SiO_2), de pyrite

(FeS_2), de muscovite ($KAl_2[(OH,F)_2IAlSi_3O_{10}]$) et, dans des proportions plus faibles, de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$).

III-2.3.3. Profils des éléments traces métalliques

Les concentrations en ETM sont variables en fonction de la profondeur et l'allure des profils varie selon les éléments et le site considéré (Figure 27). Des tendances communes peuvent cependant être identifiées avec :

- des concentrations relativement élevées au niveau de l'IES,
- une diminution des concentrations entre l'IES et -3 cm,
- une forte augmentation des concentrations plus en profondeur.

Pour ce dernier point les profils diffèrent entre les 2 sites. Dans le site V-10 les concentrations en As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn atteignent des concentrations maximales dans les niveaux les plus profonds (Figure 27). Les concentrations en Co, Cr et Ni augmentent jusqu'à atteindre un pic à -10 cm puis diminuent plus en profondeur. Dans SA-10, les concentrations en As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn augmentent pour atteindre un pic entre -13 et -16 cm et diminuent plus en profondeur sauf pour As qui reste fortement concentré. Dans ce même site, Co et Cr ne présentent pas de tendance particulière avec la profondeur.

La comparaison avec les fonds géochimiques naturels (FGN, Tableau 7) montre que chaque carotte présente des niveaux contaminés pour tous les ETM (excepté Cr dans le site SA-10) (Figure 27). C'est particulièrement le cas pour Cd qui présentent des concentrations jusqu'à 34 fois (V-10) et 50 fois (SA-10) supérieures aux valeurs du FGN. Ces rapports atteignent des valeurs de 8 (V-10) et 14 (SA-10) pour Hg, pour 45 (V-10) et 12 (SA-10) pour Pb et sont toujours < 6 pour les autres éléments.

Tableau 7 : Fonds géochimiques naturels établis à partir des concentrations en ETM provenant de niveau profond (> 1 m) de carottes prélevées dans l'étang de Berre (Giorgetti, 1981 ; Georgeaud, 1997 ; Arnoux, 1987) ou dans le Golfe du Lion (RNO, 1998) et rapports entre les concentrations maximales et les fonds géochimiques naturels dans SA-10 et V-10.

ETM	Fond géochimique naturel ($\mu g.g^{-1}$)	Référence	Rapports Conc./FGN max.	
			SA-10	V-10
As	5.6 ± 2.0	Giorgetti, 1981	4	5
Cd	0.123 ± 0.013	RNO, 1998	50	34
Cr	47 ± 10	Georgeaud, 1993	1	3
Cu	11.6 ± 1.5	Giorgetti, 1981	4	6
Hg	0.14 ± 0.03	Giorgetti, 1981	14	8
Ni	17.6 ± 2.8	Arnoux, 1987	2	3
Pb	11 ± 4	Giorgetti, 1981	12	45
Zn	80 ± 28	Arnoux, 1987	6	5

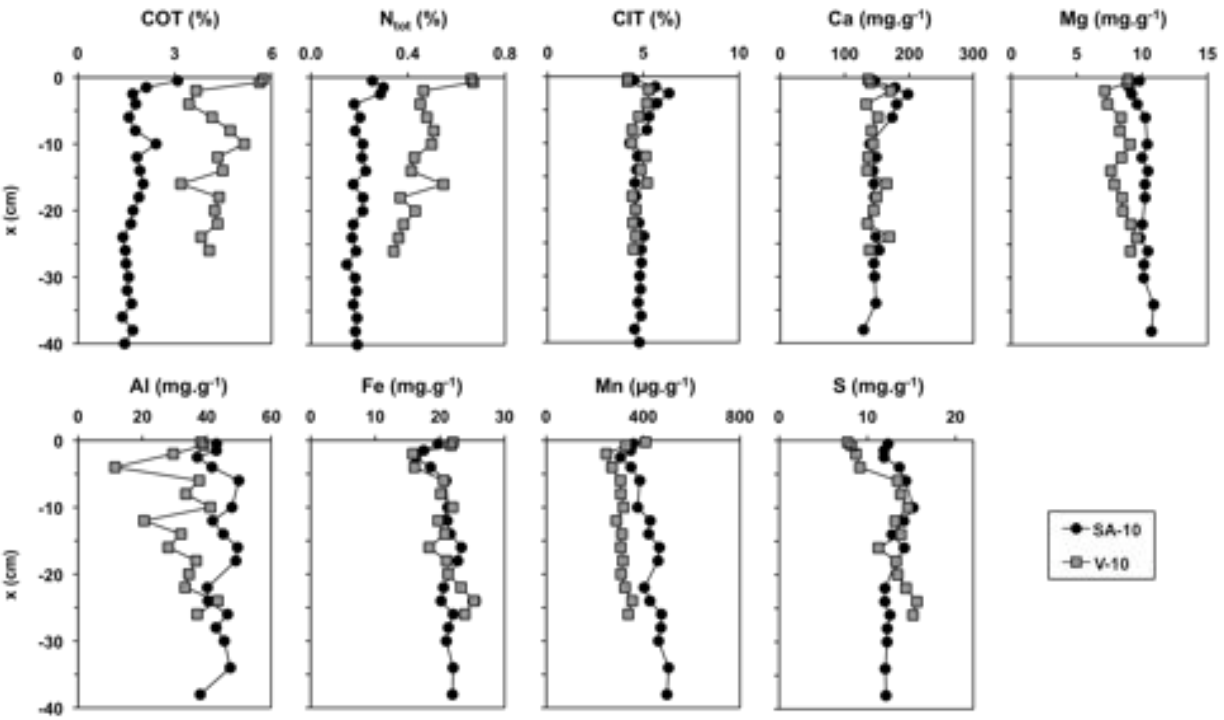


Figure 26 : Profils de concentrations des principales espèces des sédiments des carottes SA-10 et V-10.

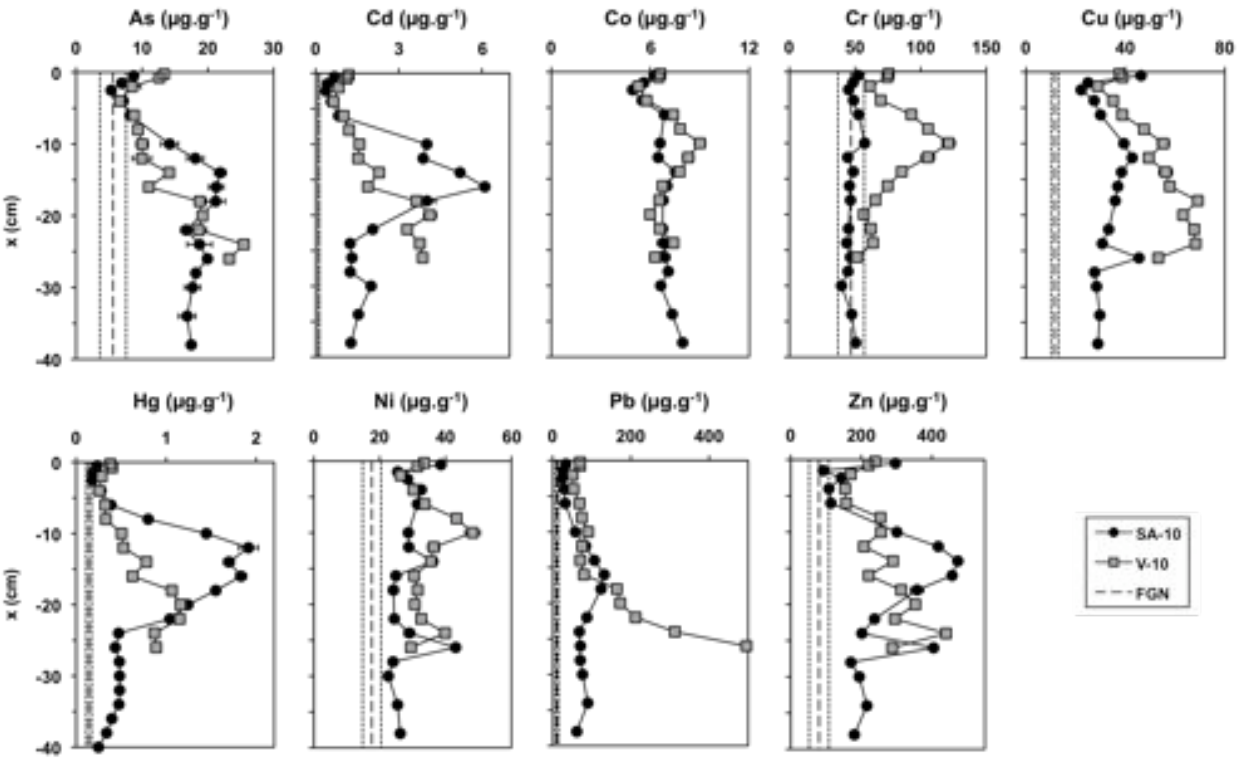


Figure 27 : Profils de concentrations en ETM dans les sédiments des carottes SA-10 et V-10. Les fonds géochimiques naturels (FGN, Tableau 7) sont aussi reportés.

III-2.4. Discussion

A partir des profils en ETM observés dans les carottes de sédiments deux principales observations peuvent être soulignées :

- Les très fortes concentrations en ETM mesurées dans les couches profondes des carottes ainsi que leurs diminutions dans les niveaux supérieurs confirment que leurs apports ont été très importants par le passé et ont fortement diminués depuis. Cependant, la localisation de ces maximums de concentrations diffère entre les deux sites, mais aussi entre les ETM dans le site V-10.

- Les premiers centimètres des sédiments présentent de fortes variations dans les concentrations en ETM avec des concentrations clairement plus élevées à l'IES et plus faibles à -3 cm. Cette observation pourrait de premier abord laisser suggérer que les apports récents en ETM seraient plus importants que quelques années auparavant, en contradiction avec les conclusions de la Partie III-1 et la mise en place de normes de plus en plus strictes sur les rejets industriels.

Avant d'interpréter ces profils en terme d'historique de rejets, il est nécessaire de considérer les nombreux facteurs pouvant influencer l'allure des profils :

- des **facteurs anthropiques**, influençant l'évolution des rejets historiques des ETM en lien avec le développement industriel du site à partir des années 1930, son intensification/diversification dans les années 1960/1970 et la mise en place de réglementations dans les années 1970,

- des **facteurs physiques et géochimiques** des sédiments, influençant les concentrations et la capacité de rétention des ETM dans le sédiment (granulométrie, teneurs en MO, en carbonates et en oxy-hydroxydes de Fe et Mn). Les teneurs en limons et argiles sont constantes le long des profils et ne sont donc pas supposées influencer la distribution des ETM dans les sédiments. En revanche, les concentrations en Fe, Mn, COT et TIC présentent de fortes variations dans les premiers centimètres des sédiments et peuvent jouer un rôle dans la distribution verticale des ETM.

- des **facteurs biogéochimiques**, se traduisant par une série de réactions diagénétiques pouvant induire la migration verticale des ETM dans la colonne sédimentaire par des cycles de remobilisation/diffusion/piégeage (Cf Chapitre IV).

- des **facteurs biologiques**, se traduisant par le brassage des sédiments de surface sous l'action de l'activité benthique (bioturbation). Ce facteur est négligeable dans le site SA-10 depuis 1966 en lien avec les conditions anoxiques (Cf Chapitre I). Cependant, pour le site V-10 qui est colonisé par diverses espèces de macrofaunes benthiques, ce facteur ne peut probablement pas être négligé.

La reconstruction précise de la chronologie des apports en ETM d'origine anthropique nécessite la caractérisation de l'ensemble de ces facteurs et va clairement au delà des objectifs de ce travail. Dans la discussion qui suit nous nous intéresserons essentiellement 1) à l'origine des enrichissements en ETM observés à l'IES et 2) à l'identification de l'origine historique des pics d'ETM en profondeur.

III-2.4.1. Enrichissement des ETM à l'IES

Pour l'ensemble des ETM, les profils montrent un enrichissement des teneurs dans les sédiments de surface (Figure 27). Il ressort aussi que :

- le CIT présente un enrichissement des concentrations entre -2 et -4 cm (Figure 26) pouvant induire une dilution des teneurs en ETM sous l'IES.

- les sédiments de surface présentent des enrichissements en Fe, Mn et COT (Figure 26) qui sont les principales espèces pour lesquelles les ETM ont des affinités dans les sédiments de l'étang de Berre (Cf Chapitre IV) et dans de nombreux autres milieux aquatiques (ex : Luoma et Rainbow, 2008).

L'influence respective de ces paramètres est discutée ci-dessous.

III-2.4.1.1. Influence des carbonates

L'influence de la dilution par les carbonates sur les profils des ETM au niveau de l'IES a été estimée à partir des profils des concentrations en ETM dans la fraction non carbonatée ($[Me]_{non-carb}$) selon l'équation III-1.

$$[Me]_{non-carb} = \frac{[Me]_{tot}}{(1 - f_{CaCO3})} \qquad \text{(Equation III-1)}$$

où $[Me]_{tot}$ est la concentration en ETM dans le sédiment et f_{CaCO3} est la fraction de $CaCO_3$ dans les sédiments estimée à partir des concentrations en CIT. La disparition des enrichissements de Fe, Mn, Co, Cr, Ni et dans une moindre mesure Hg et Pb dans le site SA-10 (voir exemple de $Fe_{non-carb}$, $Mn_{non-carb}$ et $Cr_{non-carb}$ dans la Figure 28) indiquent que la dilution des carbonates permet d'expliquer leurs enrichissements à l'IES. En revanche, les enrichissements en As, Cd, Cu et Zn dans SA-10 et pour l'ensemble des éléments dans les sédiments de surface du site V-10 sont toujours visualisables (Figure 28), ce qui indique que la dilution par les carbonates n'est pas suffisante pour expliquer leurs enrichissements et qu'une association avec les oxy-hydroxydes de Fe et Mn et/ou la MO peut en être la cause.

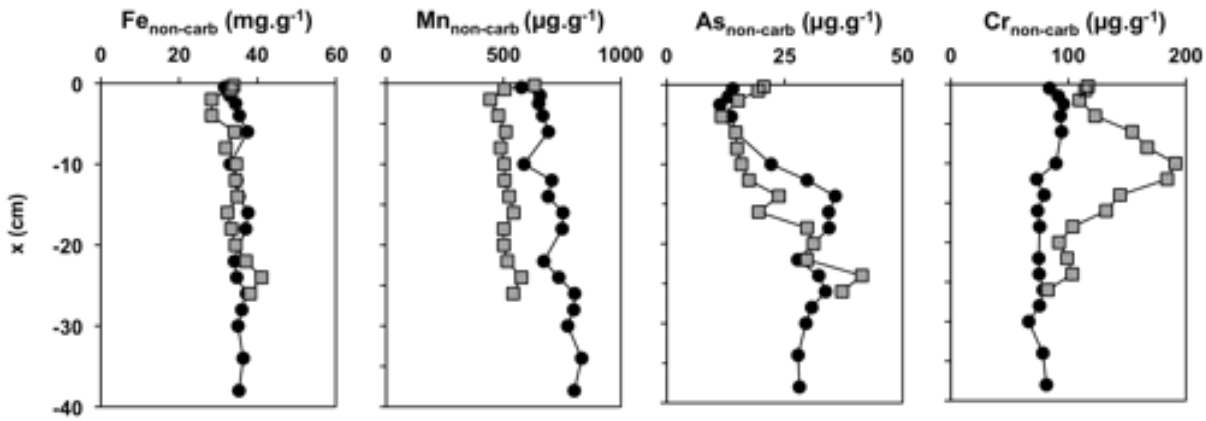


Figure 28 : Profils de concentrations en Fe, Mn, As et Cr dans la fraction non carbonatée des sédiments des carottes SA-10 et V-10.

III-2.4.1.2. Influence des oxy-hydroxydes de Fe et Mn et de la MO

Les associations des ETM avec les oxy-hydroxydes de Fe et Mn ou avec la MO dans les sédiments de surface ont été évaluées à partir des extractions à l'ascorbate (Figure 29 ; Annexe II-B) qui cible par dissolution réductive les fractions les plus réactives des oxy-hydroxydes de Fe et Mn en délaissant la fraction des ETM associée à la MO (Kostka et Luther, 1994 ; Anschutz et al., 1998).

Les profils de concentrations en ETM extraits à l'ascorbate présentent de forts enrichissements au niveau de l'IES dans V-10 pour Fe_{ASC}, Mn_{ASC} mais aussi pour les éléments traces As_{ASC}, Co_{ASC}, Cr_{ASC}, Ni_{ASC}, Pb_{ASC} et Zn_{ASC} indiquant que ces derniers sont probablement majoritairement associés aux oxy-hydroxydes de Fe ou Mn (Figure 29). Dans SA-10, ces enrichissements sont aussi observés pour As_{ASC}, Ni_{ASC} et Zn_{ASC}, mais sont plus faibles que pour V-10, en raison vraisemblabement du plus faible enrichissement en oxy-hydroxydes de Fe, de l'absence de d'oxy-hydroxydes de Mn réactifs (Figure 29) et de la présence de sulfures au niveau de l'IES (Cf Chapitre IV). Ainsi, les enrichissements observés pour ces ETM à l'IES sont probablement dus à leur accumulation sur les oxy-hydroxydes de Fe et/ou Mn.

Les cas de Cu et Cd sont différents puisque ces éléments ne sont pas ou faiblement extraits par l'ascorbate (< limite de quantification dans les extraits) dans les deux sites indiquant qu'ils ne sont pas majoritairement associés à une phase réductible. Par déduction, nous proposons donc que leurs forts enrichissements à l'IES soient liés à leur association avec MO.

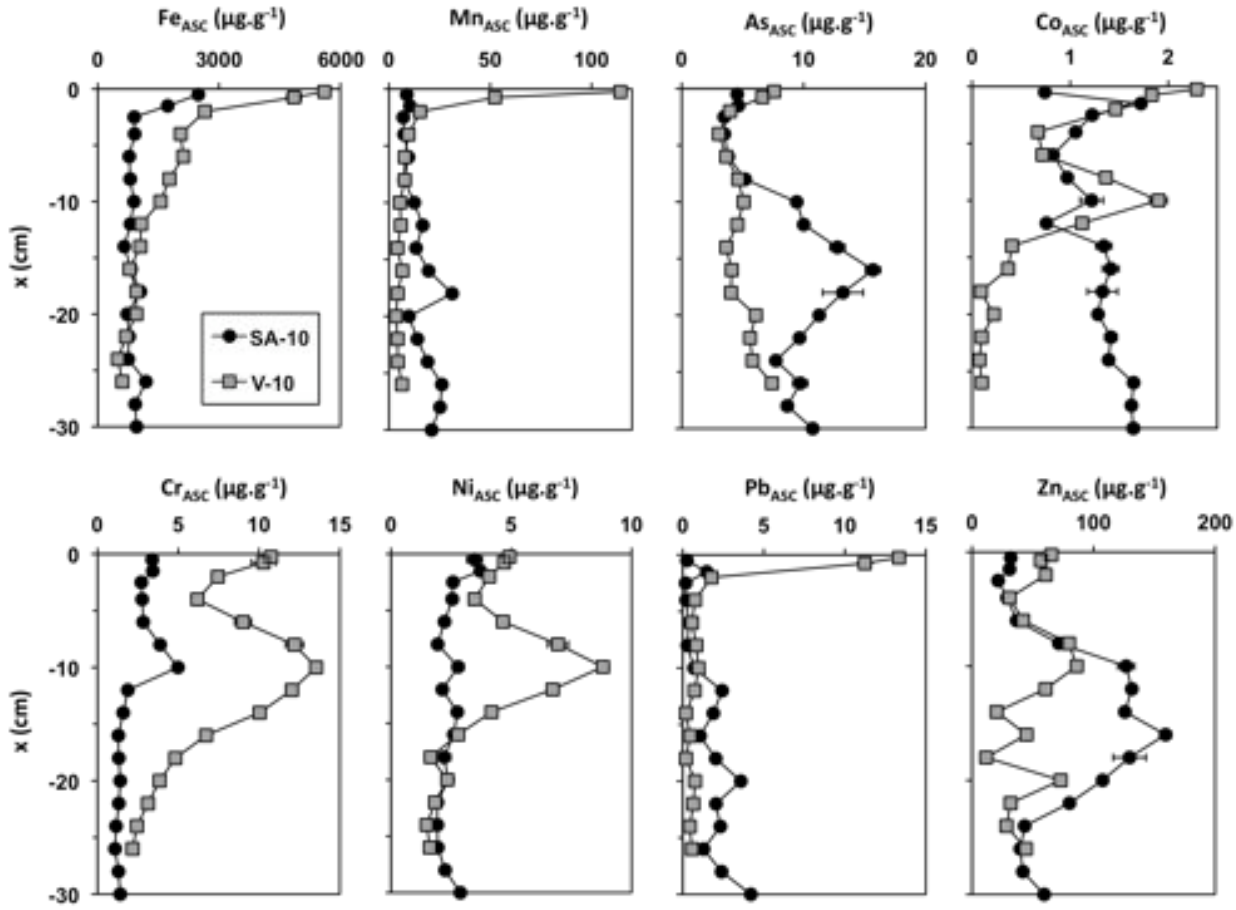


Figure 29 : Profils de Fe, Mn et As, Co, Cr, Ni, Pb et Zn extraits à l'ascorbate dans les sédiments des carottes SA-10 et V-10.

III-2.4.1.3. Implication sur l'enregistrement sédimentaire des rejets en ETM

Ainsi, les enrichissements en ETM observés au niveau de l'IES peuvent être expliqués par la conjugaison de deux mécanismes : (i) les caractéristiques sédimentaires (dilution par les carbonates sous l'IES) et (ii) par les processus diagénétiques dans les premiers centimètres des sédiments (cycle de remobilisation/piégeage avec les oxydes de Fe et Mn à l'IES pour As, Co, Cr, Ni, Pb et Zn et avec la MO pour Cd et Cu). Les variations des profils de concentrations en ETM dans les premiers centimètres des sédiments ne traduisent donc pas l'enregistrement chronologique des rejets récents en ETM dans l'étang de Berre et ne peuvent donc pas être utilisés à ces fins.

La question demeure quant à la reconstruction de cette chronologie pour des périodes plus anciennes (couches de sédiments <-5 cm). Les concentrations en carbonates étant constantes sous -5 cm elles ne sont donc pas supposées influencer les profils des ETM. Par contre les processus diagénétiques mis en évidence dans les sédiments de surface peuvent fortement perturber la reconstruction de la chronologie des apports en ETM à partir de carottes de sédiments (ex : Couture et al., 2008). En effet, l'accumulation des ETM sur les oxy-hydroxydes de Fe et Mn ou sur la MO retarde leur enfouissement par des phénomènes de recyclage dans les

premiers centimètres des sédiments. Ce recyclage est illustré dans la Figure 30. Les ETM associés aux matières en suspension dans la colonne d'eau sont déposés à la surface des sédiments et enfouis au cours du temps. Ils sont en partie remobilisés dans les eaux interstitielles au cours de l'enfouissement lors de la réduction de oxy-hydroxydes de Fe et Mn et la minéralisation de la MO auxquels ils sont associés. La fraction remobilisée diffuse en partie vers le haut où elle est piégée sur ces phases porteuses entrainant leur accumulation au niveau de l'IES et peut, dans certains cas diffuser hors des sédiments (cet aspect fait l'objet du Chapitre IV). La partie des ETM qui est enfouie et stockée dans les sédiments correspond aux ETM non remobilisés au cours de l'enfouissement ainsi qu'à la partie qui diffuse vers le bas de la colonne sédimentaire (Figure 30).

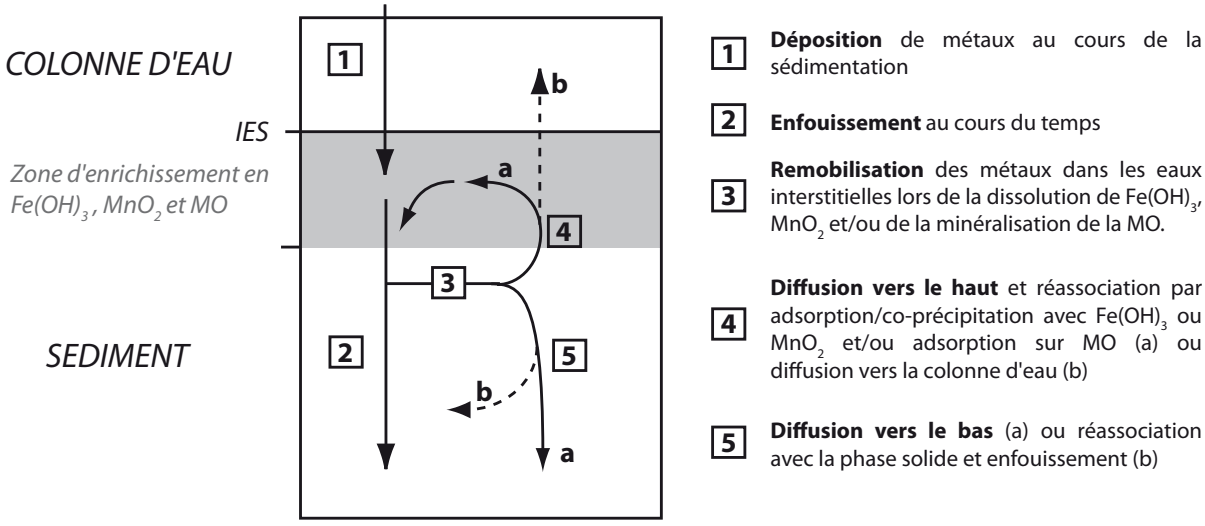


Figure 30 : Représentation schématique du cycle des ETM dans les sédiments de surface et pouvant expliquer l'enrichissement en ETM observé à l'IES.

Les profils d'ETM mesurés en profondeur dans les sédiments sont donc influencés par ces processus de recyclage des ETM à l'IES. Ce cycle se traduit par un décalage dans le temps entre le dépôt d'un métal à l'IES et son enfouissement dans les sédiments. Ce décalage devrait se traduire par un lissage de l'enregistrement par les sédiments des apports en ETM dans l'étang. L'importance des enrichissements en ETM observés à l'IES dans les conditions actuelles indique que la fraction remobilisable est probablement plus importante dans les sédiments de l'étang de Vaïne que dans la zone sud du Grand Etang. Cependant, la relativement bonne résolution des pics des ETM obtenus dans les sédiments du Grand Etang ou de l'étang de Vaïne (Figure 27) indique que ce lissage est sûrement minime et nous permet d'envisager une reconstruction historique.

III-2.4.2. Historique des rejets

L'évolution historique des rejets en ETM est basée sur les profils en ETM dans les carottes de sédiment et interprétée à la lumière de l'historique des aménagements industriels dans la zone de l'étang de Berre. Des dates des rejets maximums sont aussi proposées à partir des taux de sédimentations déterminés à partir des profils en ^{137}Cs et ^{241}Am par Salençon et al., (en prep) sur des carottes de sédiments. Ils sont supposés être constants et de 0.34 $cm.a^{-1}$ dans l'étang de Vaïne et de 0.28 $cm.a^{-1}$ dans la zone sud du Grand Etang.

III-2.4.2.1. Zone sud du Grand Etang

Dans le site SA-10, les ETM présentant de forts enrichissements en profondeur dans les sédiments (As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) montrent un pic entre -13 et -16 cm (Figure 27) qui indique que la chronologie de leurs rejets dans la zone sud du Grand Etang est caractérisée par une augmentation des rejets au cours du temps, l'atteinte d'un maximum (années 1952-1963), puis une forte diminution depuis. Dans le cas de Cd, Hg et Zn, les très fortes concentrations atteintes (respectivement 6.1, 1.9 et 470 $\mu g.g^{-1}$) et la bonne résolution de leurs pics indiquent que leurs rejets ont étaient particulièrement intenses pendant une relativement courte période. La diminution des concentrations, qui intervient dans les mêmes niveaux pour tous ces ETM, peut être directement attribuée à la mise en place des règlementations sur les rejets industriels dans les années 1970. La diminution relative des rejets attribuables à ces réglementations, estimée à partir des concentrations maximales et la moyenne des concentrations mesurées dans les 3 premiers centimètres des sédiments, est de l'ordre de 90% pour Cd et Hg, 80% pour Pb, 70% pour As, 50% pour Zn et 20% pour Cu. Ces diminutions sont très similaires à celles que nous avons obtenues dans la Partie III-1 (Rigaud et al., 2011) pour les éléments disponibles : entre 70 et 90% pour Hg, Pb et Zn et 30% pour Cu. L'absence de pic marqué sur la totalité du profil de Ni indique des rejets relativement faibles et diffus dans le temps. Les rejets en Cr et Co ne semblent pas avoir été importants dans cette zone dans l'histoire récente de l'étang. Notons que les derniers niveaux de la carotte (-40 cm) sont pour la plupart significativement enrichis en ETM par rapport au FGN indiquant que l'époque préindustrielle n'est pas probablement pas atteinte.

III-3.4.2.2. Etang de Vaïne

Dans le site V-10, tous les ETM présentent des enrichissements de concentrations dans les sédiments par rapport au FGN indiquant leurs rejets au cours de l'histoire récente de l'étang de Vaïne. Cependant la localisation des concentrations maximales sous l'IES diffère selon les éléments. Un pic bien résolu de Co, Cr et Ni se trouve à -10 cm alors que dans le cas de As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn les concentrations maximales sont atteintes en fond de carotte mais aucun pic n'est décelé (Figure 27). Les différences entre ces deux groupes d'ETM peuvent être attribuées à des historiques de rejets différents.

Pour As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn, bien que leurs pics de concentrations ne soient pas clairement observables en fond de carotte (-26 cm), la comparaison des concentrations mesurées dans les derniers niveaux de la carotte V-10 avec celles observées dans une autre carotte située plus au nord dans l'étang de Vaïne (VN-10) et pour laquelle ces pics sont clairement identifiés, indique que les derniers niveaux de la carotte du site V-10 correspondent à la période des rejets les plus importants dans l'étang de Vaïne (voir exemple de Hg et Pb ; Figure 31) et correspondrait aux années 1930. Cette date correspond bien à la date des premières installations industrielles autour de l'étang de Vaïne dans les années (ex : raffinerie de Berre) et indiquerai qu'elles se sont accompagnées par des rejets en As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn très importants mais qui n'ont cessés de diminuer depuis.

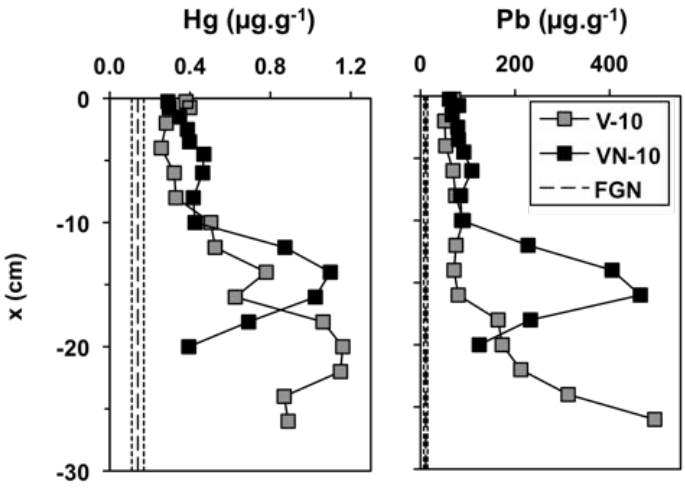


Figure 31 : comparaison des profils de Hg et Pb de deux carottes de l'étang de Vaïne : V-10 et VN-10.

La localisation des pics de Co, Cr et Ni autour de -10 cm indique que leurs rejets se sont produits plus récemment, autour des années 1980. Ces rejets peuvent correspondre à la mise en place d'activités nouvelles autour de l'étang de Vaïne entre 1960 et 1980 (ex : 1966, Usine Chimique de Berre, Berre l'étang ; 1976, Solamat, Rognac ; 1977, Eurocopter, Marignane ; 1979, Usine Chimique de l'Aubette, Berre-l'étang ; 1981, Electrolyse Phocéenne, Vitrolles ; déclarant tous au moins de très forts apports en Ni, >9000 $kg.a^{-1}$ entre 2005 et 2009, www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP). Ces usines sont aussi responsables d'apports importants en matière organique et pourraient expliquer la correspondance entre les pics de Co, Cr et Ni avec un pic de COT à -10 cm (Figure 26 ; Figure 27).

Dans l'étang de Vaïne, l'effet des réglementations sur les rejets industriels est donc contrebalancé par la mise en place de nouveaux rejets et est donc difficilement appréciable. Cependant pour Co, Cr et Ni une estimation peut être faite à partir des diminutions relatives des concentrations entre -10 cm et la moyenne des concentrations mesurées dans les 3 premiers centimètres des sédiments. Ces diminutions sont de l'ordre de 30-40%.

III-2.5. Conclusion

Ce travail constitue la première étude visant à reconstituer la chronologie des apports en éléments traces dans l'étang de Berre à partir de carottes de sédiments de surface découpées à une résolution centimétrique. Il a permis de montrer que :

- la zone sud du Grand Etang et l'étang de Vaïne sont bien différenciées concernant les apports en ETM au cours du temps avec par exemple des forts apports historiques en Cr dans l'étang de Vaïne qui ne se retrouvent pas dans le Grand Etang.

- la chronologie des apports en ETM dans le Grand Etang est similaire pour l'ensemble des ETM (As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) et se traduit par une augmentation de leurs apports au cours du temps, l'atteinte d'une période de rejets maximums dans les années 1950-1960, puis une diminution (entre 20 et 90% selon les éléments) pouvant être attribuée à la mise en place de la réglementations sur les rejets industriels dans les années 1970.

- Dans l'étang de Vaïne, cette chronologie est plus complexe et diffère selon les ETM. Elle est expliquée par la mise en place dans les années 1960-1980 de nouvelles activités industrielles sur ses rives se traduisant par des rejets nouveaux en certains éléments (Co, Cr et Ni).

De plus, ce travail a permis de montrer que si les rejets en ETM ont effectivement diminués au cours du temps, des processus de recyclage permettent de maintenir des concentrations relativement élevées dans les sédiments de surface et que de très importantes concentrations en ETM restent présentes plus en profondeur. Ceci légitime donc la question concernant leur mobilité et le risque que ces réservoirs constituent pour les organismes benthiques aujourd'hui.

PARTIE III-3. – ETAT ACTUEL DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE SURFACE

III-3.1. Introduction et objectifs

Le travail présenté dans la partie III-1 a montré que la distribution des ETM dans les sédiments de surface de l'étang de Berre était hétérogène en lien avec la localisation des rejets industriels et des rejets de limons par la centrale hydroélectrique, mais a aussi pu montrer l'influence des caractéristiques physicochimiques des sédiments et notamment de la granulométrie (données obtenues sur la fraction < 2 mm). De plus, les deux parties précédentes ont montré que, bien que les concentrations des ETM dans les sédiments de surface aient fortement diminuées ces dernières années, ces concentrations restent encore relativement élevées pour certains d'entre eux dans la zone sud du Grand Etang et dans l'étang de Vaïne. Les profils de concentrations en ETM dans les carottes de sédiments (Partie III-2) a par ailleurs mis en évidence le rôle joué par les processus diagénétiques sur l'accumulation de ces ETM dans les sédiments de surface. La caractérisation fine de l'état de la contamination des sédiments de surface et de sa distribution spatiale est particulièrement importante car ce sont ces niveaux qui sont les plus sujets à des échanges de matière avec la colonne d'eau et ce sont ceux colonisés par les organismes benthiques.

C'est dans l'objectif général d'une meilleure connaissance de la contamination de ces sédiments et de sa distribution spatiale qu'une campagne de prélèvement de sédiment de surface a été réalisée dans l'étang de Vaïne et la zone sud du Grand Etang. Les concentrations totales en ETM et les principales caractéristiques physiques et géochimiques des sédiments ont été mesurées sur la fraction fine (<63 µm) afin : 1) d'affiner la distribution spatiale des ETM dans les sédiments, 2) d'évaluer leurs niveaux de contamination actuels (2008) et 3) d'identifier les origines de cette distribution (sources et caractéristiques sédimentaires).

III-3.2. Echantillonnage et analyses

Les sédiments de surface (0-3 cm) ont été prélevés en février 2008 sur 28 sites dans la partie Sud du Grand Etang et dans l'Etang de Vaïne (Figure 32). Les concentrations en majeurs (Ca, Mg, K, Al, Fe) et éléments traces (Mn, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb, As) dans les sédiments ont été déterminées sur la fraction < 63 µm selon les protocoles présentés dans le Chapitre II. Les COT et N_{tot} ont aussi été mesurés sur cette fraction à l'université de Perpignan. Les coordonnées GPS des sites et l'ensemble des données sont reportés en Annexe II-A.

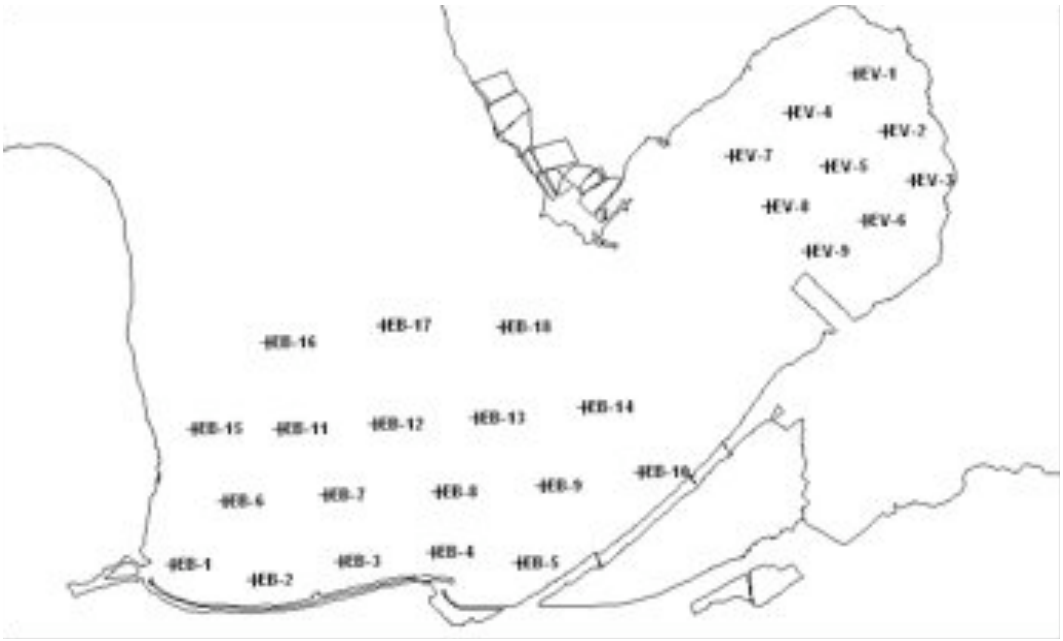


Figure 32 : localisation des sites d'échantillonnage des sédiments de surface (février 2008)

III-3.3. Résultats

III-3.3.1. Distribution spatiale des principaux constituants dans les sédiments de surface

La distribution des principaux constituants dans la fraction <63 µm des sédiments de surface est présentée dans la Figure 33 (pour Al, Ca, COT et C/N) et dans l'Annexe II-A (pour tous les paramètres). Les sédiments sont fortement carbonatés (Ca = 133-199 $mg.g^{-1}$, représentant 35-50% de $CaCO_3$) et de manière homogène (coefficient de variation relatif <10%). Les concentrations en Al (21-50 $mg.g^{-1}$), Fe (9-23 $mg.g^{-1}$), Mg (7-12 $mg.g^{-1}$) et K (7-15 $mg.g^{-1}$) sont assez variables sur l'ensemble de la zone (coefficient de variation relatif ~20%) et sont maximales dans la zone ouest du Grand Etang. Les concentrations en COT (1.1-3.6 %) et N_{tot} (0.1-0.7%) sont très variables (coefficient de variation relatif >35%) et sont maximales dans le nord de l'étang de Vaïne et à l'embouchure du chenal de Caronte. Les rapports molaires C/N varient fortement de 4.9 à 11.1, les plus faibles valeurs se retrouvant dans les zones présentant les plus fortes concentrations en COT et N_{tot} (Figure 33).

III-2.3.2. Distribution spatiale des ETM dans les sédiments de surface

La distribution spatiale des concentrations en ETM diffère selon l'élément considéré (Figure 34 pour Cr, Cu, Hg et Pb, et Annexe II-A, pour tous les ETM). Le site EB-17 se distingue toutefois de tous les autres avec des concentrations en Hg, Pb, Zn et As 2 à 7 fois supérieures aux moyennes mesurées sur l'ensemble des sites. Nous n'avons aucune explication pour cette observation autre qu'une particularité locale de l'échantillonnage et ce site est exclu de la discussion qui suit.

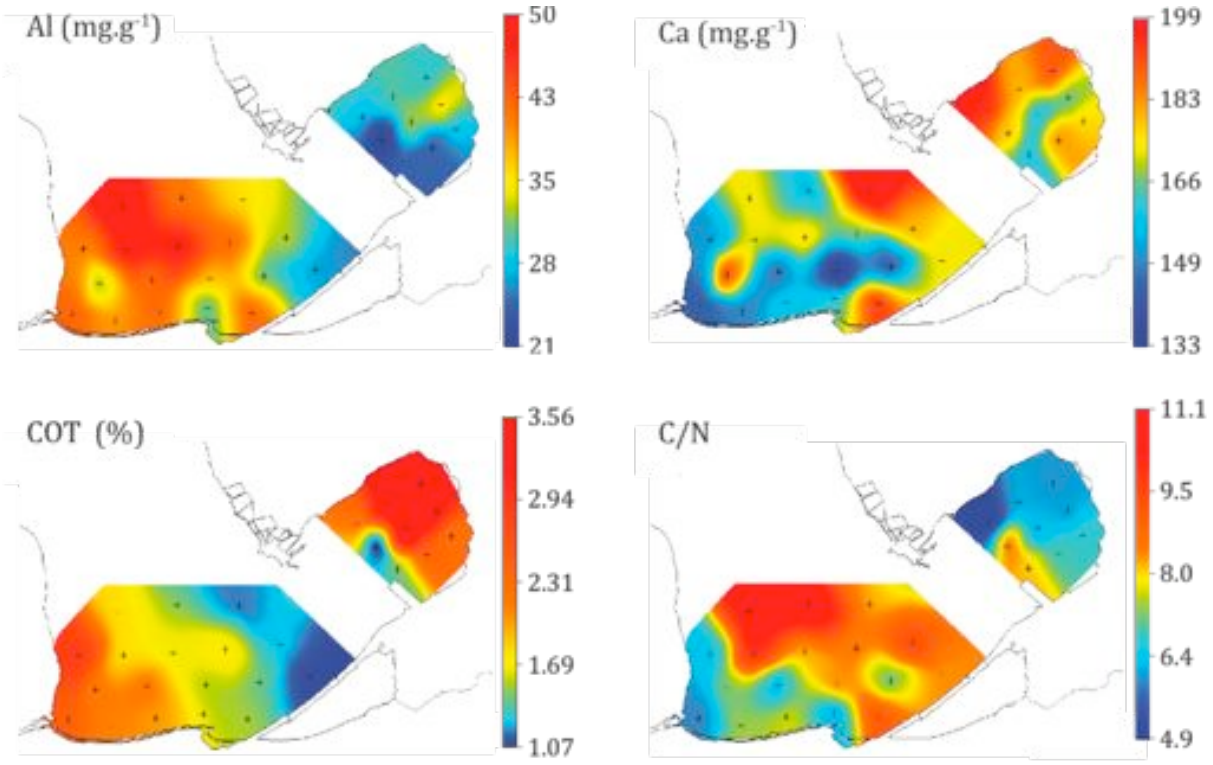


Figure 33 : distribution des concentrations en Al, Ca, COT et C/N dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface échantillonnées en février 2008.

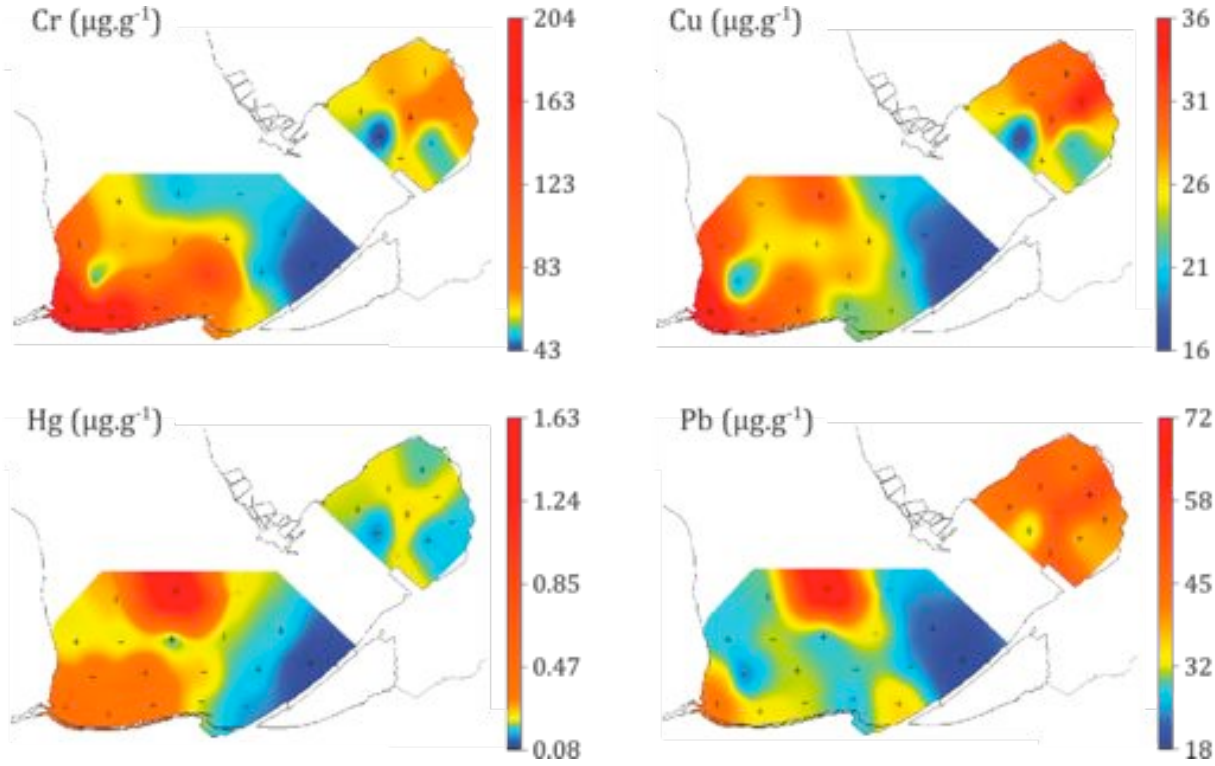


Figure 34 : distribution des concentrations de Cr, Cu, Hg et Pb dans la fraction <63µm des sédiments de surface échantillonnées en février 2008.

Les concentrations en As, Co, Cu, Ni et Zn sont relativement homogènes sur la majeure partie des zones étudiées (respectivement 6.7±1.5 ; 7.6±0.9 ; 26±5 ; 26±9 ; 106±20 $\mu g.g^{-1}$) mais des enrichissements en Cu, Ni et Zn s'observent dans l'étang de Vaïne ou à l'entrée du chenal de Caronte. Les concentrations en Pb sont significativement supérieures dans l'étang de Vaïne (45±7 $\mu g.g^{-1}$) à celles mesurées dans le Grand Etang (29±5 $\mu g.g^{-1}$). La zone à l'entrée directe du chenal de Caronte (sites B1, B2, B3 et B6) présentent les plus fortes concentrations en Cr et Hg, 144±70 et 0.42±0.03 $\mu g.g^{-1}$ respectivement, contre 67±19 et 0.22±0.07 $\mu g.g^{-1}$ pour l'ensemble des autres sites.

III-3.4. Discussion

III-3.4.1. Evaluation de la contamination

Pour définir un site comme contaminé, l'approche généralement adoptée est le calcul d'un facteur d'enrichissement (EF) correspondant au rapport entre la concentration mesurée dans les sédiments (C_{MES}) et la concentration du fond géochimique naturel (C_{FGN}) (Hornberger et al., 1999 ; Soares et al., 1999 ; Sutherland et al., 2000 ; Accornero et al., 2008) (Equation III-2).

$$EF = \frac{C_{SED}}{C_{FGN}} \qquad \text{(Equation III-2)}$$

Les valeurs de C_{FGN} choisis pour l'étang de Berre sont reportées dans le Tableau 7 et proviennent des couches profondes de carottes prélevées dans l'étang de Berre (Giorgetti et al., 1981 ; Arnoux, 1987 ; Georgeaud et al., 1997). D'après Sutherland et al., (2000), des valeurs de EF < 2 indiquent une contamination d'origine anthropique absente ou faible, 2<EF<5 indiquent une contamination modérée, 5<EF<20 indiquent une contamination significative et EF>20 indiquent une contamination très forte à extrême.

Les valeurs de EF dans les sédiments de surface de l'étang de Berre (Tableau 8) indiquent qu'en 2008 la contamination est absente ou faible pour As, Cr, Hg, Ni et Zn (EF < 1.5), exceptés pour quelques zones particulières où la contamination est modérée : 2.6<EF<4.3 pour Cr et

Tableau 8 : Valeurs des facteurs d'enrichissement (EF) pour les sédiments de surface échantillonnés en février 2008. Les cases grisées correspondent aux valeurs de EF≥2.

Site	Hg	Zn	Pb	Ni	Cr	Cu	As
EB-1	3.3	1.6	3.9	1.6	4.3	3.1	1.6
EB-2	3.0	1.6	3.0	1.6	4.1	2.7	1.2
EB-3	2.9	1.6	2.9	1.6	2.6	2.5	1.5
EB-4	1.6	1.3	2.5	1.4	1.7	1.9	1.2
EB-5	1.1	1.3	3.2	1.3	1.4	2.0	1.5
EB-6	2.9	1.1	2.2	1.2	1.2	1.7	0.9
EB-7	3.2	1.5	2.8	1.6	1.6	2.5	1.4
EB-8	1.9	1.4	2.6	1.3	2.8	2.3	1.2
EB-9	1.3	1.1	2.3	1.3	1.0	1.9	1.1
EB-10	0.6	0.9	1.7	0.8	0.9	1.3	0.9
EB-11	1.6	1.3	2.8	1.6	1.4	2.2	1.4
EB-12	1.4	1.3	2.6	1.6	1.5	2.2	1.4
EB-13	1.6	1.3	2.9	1.6	1.4	2.2	1.5
EB-14	1.3	0.9	2.0	1.2	1.0	1.5	1.1
EB-15	1.7	1.7	2.5	1.4	1.9	2.7	1.3
EB-16	2.0	1.4	2.7	1.6	1.4	2.3	1.7
EB-17	11.6	3.6	6.5	1.3	1.1	2.6	2.6
EB-18	1.7	1.1	2.5	1.2	1.1	1.8	1.2
EV-1	1.4	1.4	4.0	1.6	1.4	2.6	1.0
EV-2	1.7	1.7	4.9	1.6	1.7	2.9	1.2
EV-3	1.3	1.4	3.7	1.5	1.5	2.3	1.0
EV-4	1.6	1.7	4.4	3.9	1.5	2.5	1.1
EV-5	1.8	1.5	4.8	1.5	1.6	2.6	1.1
EV-6	1.2	1.2	3.4	1.0	1.1	1.8	0.8
EV-7	1.5	1.4	4.0	1.5	1.3	2.2	1.1
EV-8	1.1	0.9	2.9	1.0	0.9	1.4	0.7
EV-9	1.6	1.2	4.4	1.2	1.4	2.2	1.0

2.9<EF<3.3 pour Hg à l'embouchure du chenal de Caronte, et EF de 3.9 pour Ni sur un site dans l'étang de Vaïne. Les contaminations en Pb et Cu sont modérées sur l'ensemble de la zone (respectivement 1.7<EF<4.9 et 1.3<EF<3.1). L'absence de données pour le FGN de Co ne nous permet pas de conclure pour cet élément.

III-3.4.2. Identification des facteurs influençant la distribution spatiale des ETM

Si les cartes de distribution de la contamination permettent d'avoir une bonne idée des niveaux de contamination dans les sédiments de surface et de la localisation des principales zones contaminées, elles ne permettent pas d'identifier directement les principales sources d'ETM dans l'étang. En effet, les distributions spatiales des concentrations en ETM mesurées dans les sédiments de surface (0-3 cm) échantillonnés intègre:

- la **localisation des apports anthropiques** « récents » en ETM (correspondant à environ 10 ans pour des taux de sédimentation de 0.3 $cm.a^{-1}$),

- les **caractéristiques sédimentaires** qui conditionnent la capacité de rétention des ETM dans les sédiments et/ou leurs concentrations par la présence de phases porteuses (fractions fines, oxy-hydroxydes de Fe et Mn, MO) ou exempte (carbonates) d'ETM. Ces caractéristiques incluent l'accumulation des ETM à l'IES sous l'action des processus diagénétiques mis en évidence dans la Partie III-2.

La relation entre les rejets en ETM et leurs teneurs dans les sédiments peut être établie uniquement si les caractéristiques des sédiments sont similaires (Luoma et Rainbow, 2008). Or dans l'étang de Berre les sédiments présentent des caractéristiques relativement variables (Figure 33). Afin d'identifier les principales sources anthropiques d'ETM, qui sont particulièrement importante pour l'orientation des politiques de gestion et de réhabilitation de la zone, il est nécessaire d'identifier les principales phases porteuses dans les sédiments de surface de s'affranchir de leur influence.

III-3.4.2.1. Influence des caractéristiques sédimentaires

Dans les sédiments de surface, les ETM d'origine anthropique sont principalement associés à la phase particulaire par des processus d'adsorption sur les particules fines (ex : argiles, oxy-hydroxydes de Fe ou Mn) et/ou sur la MO particulaire (Luoma et Rainbow, 2008). De plus, la présence dans les sédiments de phases minérales non porteuses d'ETM tels que les carbonates terrigènes induit une dilution des concentrations en ETM (Horowitz, 1991 ; Luoma et Rainbow, 2008). Ainsi la concentration en ETM dans un sédiment est généralement d'autant plus importante que la granulométrie est fine, que les teneurs en MO sont fortes et que la fraction carbonatée est faible.

Nous avons vu à partir des carottes de sédiments (Partie III-2) le rôle joué par les oxy-hydroxydes de Fe et Mn et de la MO dans l'accumulation des ETM dans les sédiments de surface. Ceci nous incite donc à considérer plus particulièrement ces phases. Cependant, dans cette campagne des extractions ascorbate n'ont pas été réalisées et nous ne disposons donc pas d'information sur la distribution de la fraction d'oxy-hydroxydes de Fe et Mn. Le raisonnement de la discussion sera donc basé qu'à partir des concentrations totales dans les sédiments.

Les influences de ces phases porteuses potentielles sur la distribution des ETM ont été évaluées à partir des matrices de corrélation (coefficient de corrélation de Pearson, $p<0.05$) pour l'ensemble des variables sur l'ensemble des sites (Tableau 9) ou sur chacune des zones prises indépendamment (zone sud du Grand Etang : Tableau 10 ; étang de Vaïne : Tableau 11).

Une des premières informations que nous observons est que les teneurs en carbonates (représentées par Ca) ne jouent probablement pas un rôle important dans la distribution spatiale des ETM en lien avec son homogénéité sur l'ensemble des sites étudiés (Figure 33) et les corrélations avec les ETM sont absentes ou faibles ($R^2 < -0.63$; Tableau 9, Tableau 10 et Tableau 11).

Inversement les teneurs en particules fines (représentées par Al, Fe, Mg et K qui sont fortement corrélés entre eux, $r^2>0.89$, Figure 35) ou en MO (représentées par COT et N_{tot} qui sont fortement corrélés entre eux, $r^2>0.94$; Figure 35) sont relativement variables sur l'ensemble des sites étudiés (Figure 33) et montrent certaines corrélations avec les ETM. La distribution spatiale de ces phases porteuses donc joue probablement un rôle dans la distribution spatiale des ETM.

Les liens entre les distributions spatiales des ETM et les caractéristiques physicochimiques des sédiments (fraction fine et MO) diffèrent entre l'étang de Vaïne et le Grand Etang.

Dans l'étang de Vaïne, tous les ETM sont fortement corrélés entre eux ($0.72>R^2>0.97$) ainsi qu'à la MO ($0.67>R^2>0.92$) et à la fraction fine des sédiments ($0.64>R^2>1.00$) (Tableau 11). La distribution spatiale des particules fines et de la MO sont donc associés dans l'étang de Vaïne (ex : adsorption de la MO sur les particules fines) et conditionnent la distribution spatiale des ETM.

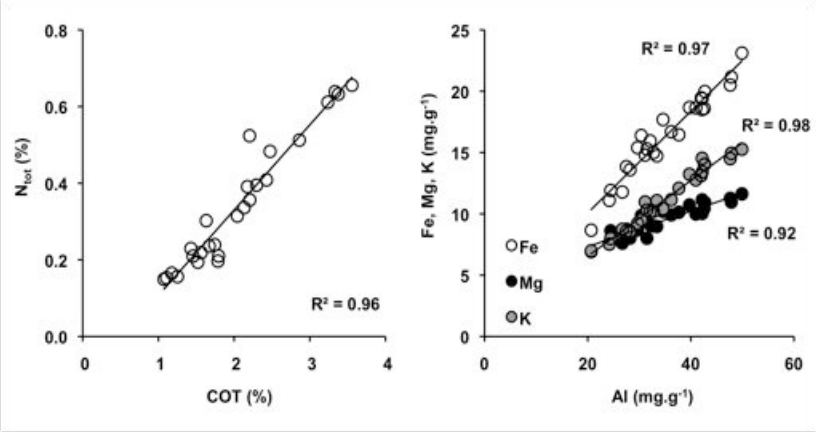


Figure 35 : corrélation entre N_{tot} et COT et entre Al, Fe, Mg et K dans les sédiments de surface de l'ensemble des sites (n=28)

Tableau 9 : matrice de corrélation (coefficient de Pearson) pour l'ensemble des paramètres sur l'ensemble des sites (n=27)

	N (%)	Corg (%)	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)	K (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Hg (µg/g)	Zn (µg/g)	Pb (µg/g)	Co (µg/g)	Ni (µg/g)	Mn (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	As (µg/g)
N (%)	1															
Corg (%)	**0.96**	1														
Ca (mg/g)	-0.07	-0.10	1													
Mg (mg/g)	-0.04	0.09	-0.22	1												
K (mg/g)	-0.20	-0.06	-0.33	**0.92**	1											
Fe (mg/g)	0.00	0.15	-0.29	**0.92**	**0.94**	1										
Al (mg/g)	-0.17	-0.02	-0.29	**0.92**	**0.98**	**0.97**	1									
Hg (µg/g)	0.25	0.28	**-0.44**	**0.48**	**0.52**	**0.49**	**0.47**	1								
Zn (µg/g)	**0.66**	**0.71**	**-0.42**	**0.56**	**0.45**	**0.60**	**0.48**	**0.52**	1							
Pb (µg/g)	**0.81**	**0.79**	0.04	0.04	-0.18	0.03	-0.14	**0.10**	**0.59**	1						
Co (µg/g)	0.26	0.36	-0.04	**0.54**	**0.50**	**0.69**	**0.61**	0.00	**0.56**	**0.26**	1					
Ni (µg/g)	**0.39**	**0.46**	-0.23	**0.68**	**0.62**	**0.78**	**0.67**	**0.50**	**0.78**	**0.45**	**0.64**	1				
Mn (µg/g)	**-0.33**	-0.19	-0.30	**0.83**	**0.86**	**0.81**	**0.85**	**0.32**	**0.33**	-0.33	**0.52**	**0.44**	1			
Cr (µg/g)	0.23	0.24	**-0.63**	**0.46**	**0.42**	**0.41**	0.37	**0.70**	**0.62**	0.22	0.04	**0.46**	**0.44**	1		
Cu (µg/g)	**0.68**	**0.73**	**-0.47**	**0.56**	**0.45**	**0.61**	**0.48**	**0.58**	**0.95**	**0.65**	**0.55**	**0.81**	0.30	**0.69**	1	
As (µg/g)	-0.05	0.04	-0.31	**0.88**	**0.91**	**0.94**	**0.91**	**0.43**	**0.55**	**0.03**	**0.59**	**0.72**	**0.75**	0.40	**0.57**	1

Tableau 10 : matrice de corrélation (coefficient de Pearson) pour l'ensemble des paramètres sur les sites du Grand Etang (n=18)

	N (%)	Corg (%)	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)	K (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Hg (µg/g)	Zn (µg/g)	Pb (µg/g)	Co (µg/g)	Ni (µg/g)	Mn (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	As (µg/g)
N (%)	1															
Corg (%)	**0.94**	1														
Ca (mg/g)	**-0.49**	-0.42	1													
Mg (mg/g)	0.19	0.38	0.00	1												
K (mg/g)	0.25	0.47	-0.08	**0.94**	1											
Fe (mg/g)	0.21	0.45	-0.08	**0.89**	**0.95**	1										
Al (mg/g)	0.18	0.42	-0.03	**0.90**	**0.97**	**0.98**	1									
Hg (µg/g)	**0.68**	**0.69**	-0.37	0.36	0.39	0.36	0.32	1								
Zn (µg/g)	**0.72**	**0.81**	**-0.54**	**0.66**	**0.70**	**0.67**	**0.64**	**0.61**	1							
Pb (µg/g)	**0.48**	**0.52**	-0.31	**0.72**	**0.73**	**0.67**	**0.62**	**0.57**	**0.73**	1						
Co (µg/g)	0.19	0.37	0.02	**0.54**	**0.60**	**0.73**	**0.71**	-0.10	0.44	0.29	1					
Ni (µg/g)	0.39	**0.54**	-0.27	**0.82**	**0.86**	**0.90**	**0.85**	**0.53**	**0.75**	**0.73**	**0.55**	1				
Mn (µg/g)	0.17	0.38	-0.02	**0.78**	**0.72**	**0.79**	**0.74**	0.09	**0.61**	**0.50**	**0.74**	**0.69**	1			
Cr (µg/g)	**0.57**	**0.55**	**-0.62**	0.39	0.33	0.31	0.24	**0.67**	**0.71**	**0.71**	-0.05	0.47	0.37	1		
Cu (µg/g)	**0.73**	**0.79**	**-0.60**	**0.66**	**0.70**	**0.70**	**0.65**	**0.69**	**0.94**	**0.84**	0.43	**0.79**	**0.57**	**0.80**	1	
As (µg/g)	0.20	0.34	-0.12	**0.82**	**0.87**	**0.89**	**0.85**	0.27	**0.63**	**0.74**	**0.59**	**0.81**	**0.63**	0.29	**0.66**	1

Tableau 11 : matrice de corrélation (coefficient de Pearson) pour l'ensemble des paramètres sur les sites de l'étang de Vaïne (n=9)

	N (%)	Corg (%)	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)	K (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Hg (µg/g)	Zn (µg/g)	Pb[b] (µg/g)	Co (µg/g)	Ni[a] (µg/g)	Mn (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	As (µg/g)
N (%)	1															
Corg (%)	**0.95**	1														
Ca (mg/g)	-0.16	-0.35	1													
Mg (mg/g)	**0.85**	**0.82**	-0.32	1												
K (mg/g)	**0.91**	**0.92**	-0.50	**0.89**	1											
Fe (mg/g)	**0.93**	**0.91**	-0.33	**0.91**	**0.97**	1										
Al (mg/g)	**0.89**	**0.89**	-0.45	**0.89**	**0.99**	**0.99**	1									
Hg (µg/g)	**0.88**	**0.82**	-0.43	**0.82**	**0.92**	**0.87**	**0.89**	1								
Zn (µg/g)	**0.85**	**0.83**	-0.33	**0.88**	**0.93**	**0.97**	**0.97**	**0.82**	1							
Pb[b] (µg/g)	**0.90**	**0.87**	-0.49	**0.90**	**0.99**	**0.96**	**0.98**	**0.96**	**0.92**	1						
Co (µg/g)	**0.82**	**0.76**	-0.28	**0.84**	**0.91**	**0.96**	**0.96**	**0.80**	**0.97**	**0.91**	1					
Ni[a] (µg/g)	**0.77**	0.67	-0.07	0.64	**0.79**	**0.86**	**0.85**	0.72	**0.89**	**0.79**	**0.94**	1				
Mn (µg/g)	0.46	0.57	-0.62	**0.79**	0.65	0.62	0.64	0.53	0.65	0.65	0.52	0.23	1			
Cr (µg/g)	**0.80**	**0.81**	-0.50	**0.79**	**0.94**	**0.94**	**0.97**	**0.82**	**0.97**	**0.92**	**0.95**	**0.87**	0.62	1		
Cu (µg/g)	**0.92**	**0.90**	-0.35	**0.88**	**0.97**	**1.00**	**0.99**	**0.86**	**0.97**	**0.96**	**0.97**	**0.89**	0.58	**0.95**	1	
As (µg/g)	**0.88**	**0.80**	-0.34	**0.88**	**0.95**	**0.96**	**0.97**	**0.92**	**0.95**	**0.97**	**0.97**	**0.89**	0.55	**0.93**	**0.96**	1

[a]site EV-4 exclu car significativement différents des autres
[b]site EV-9 exclu car significativement différents des autres

Dans le Grand Etang, seuls As et Ni présentent une forte corrélation avec la fraction fine (r^2>0.82 ; Tableau 10). Ces deux ETM étant faiblement contaminés (EF<1.7) ils sont sans doute majoritairement intégrés à la matrice minérale des argiles et la distribution des particules fines conditionnent leur distribution spatiale. Pour les autres ETM des corrélations multiples mais plus faiblement significatives sont observées avec les différents éléments majeurs des sédiments. Pour Co, une corrélation significative est trouvée avec la fraction fine (r^2>0.54) mais aussi avec Mn (r^2=0.74) en accord avec l'affinité de Co pour les oxydes de Mn mises en évidence dans le Chapitre IV ou dans d'autres travaux (Shaw et al., 1990 ; Stockdale et al., 2010). Pour Cu, Cr, Hg, Pb et Zn des corrélations positives avec la fraction fine (Cu, Pb, Zn) ou la MO (Cu, Cr, Hg, Pb, Zn) sont aussi observées (Tableau 10). La distribution spatiale de ces éléments dans le Grand Etang est donc plus complexe qu'elle ne l'est dans l'étang de Vaïne et ne peut pas être expliquée par la distribution d'une phase porteuse en particulier.

Une étude plus approfondie des corrélations entre les concentrations en COT, Cu, Cr, Hg, Pb et Zn et celles d'Al dans le Grand Etang montre que des corrélations significatives sont obtenues lorsque les sites présentant les plus fortes concentrations relatives à Al sont exclus, et que les sites exclus sont localisés dans la zone sud-ouest du Grand Etang (Figure 36). Ceci signifie que la fraction fine contrôlent la distribution de ces ETM et du COT dans le Grand Etang, mais que dans la zone sud ouest du Grand Etang les fortes concentrations en COT et Cu, Cr, Hg, Pb et Zn suggèrent une forte accumulation de ces ETM sur la MO. Les fortes concentrations en MO dans cette zone peuvent être probablement attribuées à une plus forte production primaire et/ou à un plus faible taux de minéralisation de la MO dans les sédiments (en accord avec les valeurs de C/N ~ 6) comparé au reste du Grand Etang (C/N ~ 10) (Rullkötter, 2006).

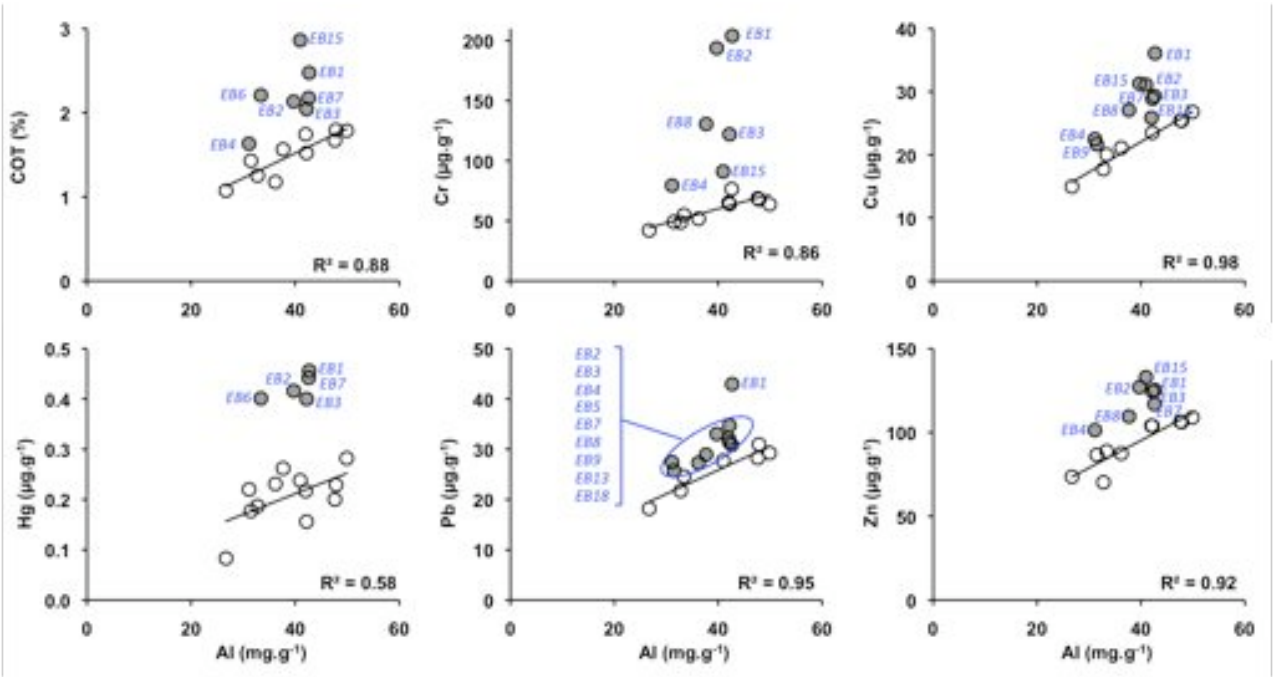


Figure 36 : Corrélations entre COT, Hg, Zn, Pb, Cr et Cu et Al dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface du Grand Etang. Les points grisés correspondent aux sites exclus de la régression et localisés à proximité de l'embouchure du chenal de Caronte.

III-3.4.2.2. Tentative d'identification des sources

La normalisation d'un ETM par rapport à un élément représentatif de sa phase porteuse permettrait de visualiser sa distribution spatiale si les concentrations de sa phase porteuse étaient homogènes spatialement. Une telle démarche permettrait d'identifier les zones soumises à des rejets importants et donc les principales sources.

Cependant, dans notre cas, la plupart des ETM présentent des corrélations à la fois avec la MO et la fraction fine rendant difficile une normalisation unique. Afin de prendre en compte l'influence de la principale phase porteuse identifiée précédemment, la fraction fine, nous avons normalisé les concentrations totales en ETM par Al selon l'équation III-3.

$$[Me]_{norm} = \frac{[Me]_{SED}}{[Al]_{SED}} \qquad \text{(Equation III-3)}$$

où $[Me]_{norm}$ représente les concentrations en ETM dans les sédiments ($[Me]_{SED}$) normalisées par rapports au concentrations en Al ($[Al]_{SED}$). La distribution spatiale des $[Me]_{norm}$ est représentée dans la Figure 37 (exemple de Cr, Hg, Pb et Cu) et dans l'Annexe II-A (tous les ETM).

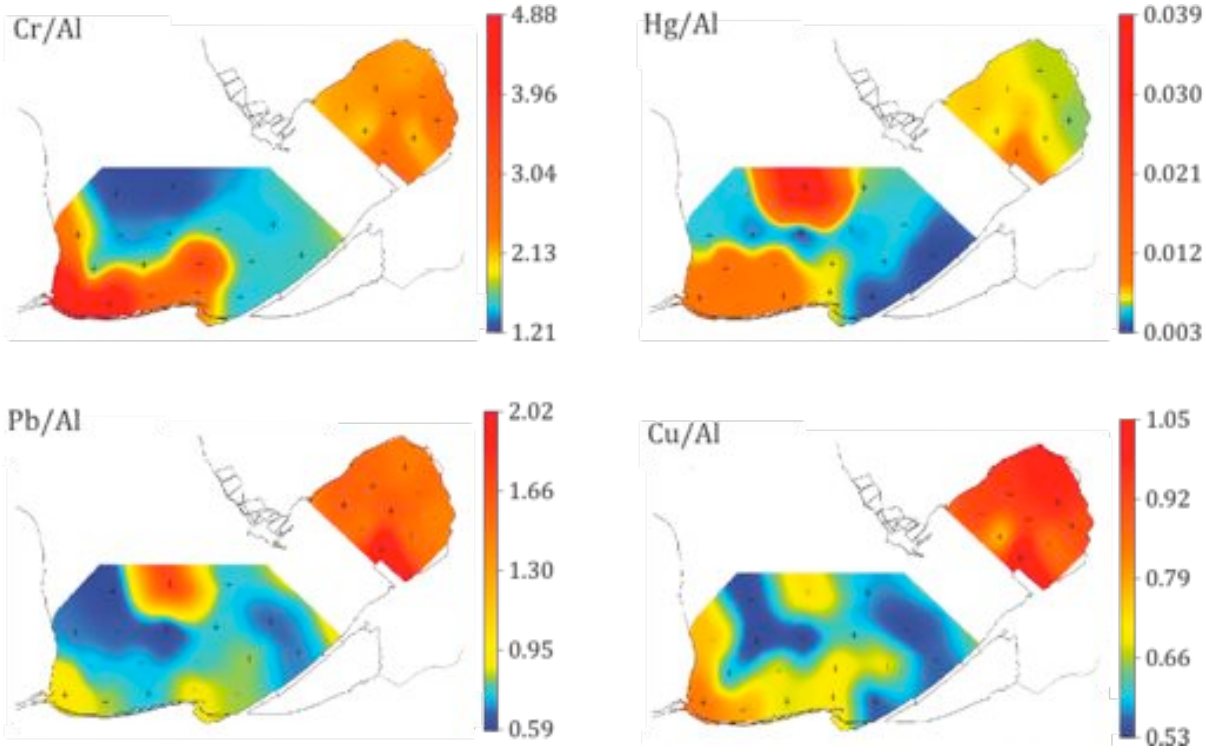


Figure 37 : distribution des concentrations de Hg, Pb, Cu et Cr normalisées à Al dans les sédiments de surface

La distribution spatiale des valeurs pour $[Me]_{norm}$ est plutôt hétérogène sur l'ensemble de la zone d'étude et permettent d'identifier 2 zones soumises à des rejets ou processus d'accumulation importants en ETM :

- l'étang de Vaïne qui présente les plus fortes valeurs de Co/Al, Cu/Al, Ni/Al, Pb/Al et Zn/Al et des valeurs relativement élevées en Cr/Al et Hg/Al. Ces valeurs sont homogènes sur l'ensemble de cette zone en accord avec les fortes corrélations trouvées entre les ETM et la fraction fine. Du fait de cette homogénéité, la principale source de ces ETM ne peut être précisément identifiée. Cependant elles indiquent que des ETM sont fortement apportés dans l'étang de Vaïne et que ces apports peuvent être directement mis en lien avec la forte industrialisation de ses rives et son isolement du reste de l'étang (haut fond sableux et piste d'aéroport). Les industries localisées sur les rives de l'étang de Vaïne déclarent toutes rejeter plusieurs ETM. Les rejets moyens déclarés entre 2005 et 2009 (www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP) varient entre 2 et 9000 $kg.a^{-1}$ pour As, Co, Cr, Hg et Ni (Tableau 12). Il s'agit principalement de rejets dans l'air en provenance de la raffinerie (Basell) et des deux usines de fabrications de produits chimiques de base (UCB et UC de l'Aubette) présentes sur la commune de Berre l'étang (au nord), ainsi que de l'usine d'incinération de déchets industriels spéciaux (Solamat) sur la commune de Rognac (à l'est). Concernant les rejets dans les eaux, seuls des rejets en Ni et Pb (respectivement 3 et 4 $kg.a^{-1}$) sont déclarés en provenance de l'usine d'aéronautique (Eurocopter) sur la commune de Marignane (au sud), d'une usine de traitement des déchets (Ecorecycling) sur la commune de Berre l'étang et d'une usine de traitement et revêtement des métaux (Electrolyse phocéenne) sur la commune de Vitrolles (au sud-est). Cependant, si on prend le cas du Pb, ses apports déclarés ne permettent pas d'expliquer les concentrations mesurées dans les sédiments de surface puisque ces apports ne contribueraient qu'à un enrichissement <0.1 $\mu g.g^{-1}$ (calcul effectué à partir de la superficie de 60 km^2 de l'étang de Vaïne, des apports déclarés de 4 $kg.a^{-1}$ de Pb, d'une couche de 0.34 cm de sédiment déposé en une année, et d'une densité de sédiments frais de 1.7 $g.cm^{-3}$). Ceci signifierait que les rejets actuels de Pb par les industries seraient négligeables et ne permettraient pas d'expliquer les fortes concentrations mesurées dans les sédiments de surface. Bien que les rejets industriels aient sans aucun doute fortement diminués ces dernières décennies, il est fort probable que d'autres sources de rejets ne soient pas recensées (ex : aucune données de Pb dans les rejets de fumées, rejets diffus, …) et/où que les rejets déclarés soient sous-estimés. Cependant, cela amène aussi à penser à l'importance des processus diagénétiques dans l'accumulation de Pb dans les sédiments de surface et dans le maintien de niveaux de contamination plus élevés dans cette zone (Cf Partie III-2).

- la zone à proximité de l'embouchure du chenal de Caronte et le long de la rive sud-ouest du Grand Etang qui montrent les plus fortes valeurs de Hg/Al et Cr/Al et des valeurs relativement importantes en Cu/Al, Ni/Al et Zn/Al. Ces observations peuvent correspondre à

d'importants rejets industriels dans la zone de Caronte/golfe de Fos et par la raffinerie de la Mède (Tableau 12) et/ou à des capacités d'accumulations des ETM plus importantes en lien avec les fortes concentrations en MO (Cf III-3.4.2.1.). Dans l'état actuel des données nous ne pouvons pas trancher pour l'une de ces hypothèses. Cependant il est important de souligner que si ces apports pouvaient correspondre à d'importants rejets dans la zone de Caronte/Fos (Tableau 12), cela signifierai qu'une partie de la contamination des sédiments de l'étang de Berre aurait une origine extérieure à l'étang de Berre et serait apportée par des échanges de masses d'eau au niveau du chenal de Caronte.

Tableau 12 : Rejets moyens de ETM déclarés par les industriels sur le pourtour de l'étang de Berre entre 2005 et 2009 (source : IREP)

	As	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
REJET DANS L'AIR (kg.a^{-1})									
Etang de Vaïne	279	83	2	293	n.d.	355	9386	n.d.	n.d.
Grand Etang/Canal de Marseille au Rhône (Raffinerie la Mède)	n.d.	14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3920	n.d.	552
Chenal de Caronte/Golfe de Fos	172	106	312	1693	592	381	8702	601	3827
Total	451	202	314	1986	592	736	22008	601	4380
REJET DANS L'EAU (kg.a^{-1})									
Etang de Vaïne	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	4	n.d.
Grand Etang/Canal de Marseille au Rhône (Raffinerie la Mède)	23	3	n.d.	n.d.	n.d.	7	n.d.	32	n.d.
Chenal de Caronte/Golfe de Fos	47	11	n.d.	237	1382	21	78	84	433
Total	70	14		237	1382	28	81	120	433

n.d. : données non disponibles

III-2.5. Conclusion

L'étude des principales caractéristiques des sédiments de surface dans la zone sud du Grand Etang et dans l'étang de Vaïne a permis de mettre en évidence qu'en 2008 :

- les sédiments de surface de l'étang de Berre présentaient de niveaux de contamination en ETM faibles (As, Ni et Zn) à modérés (Cu, Cr, Hg et Pb).

- les niveaux de contamination les plus élevés étaient localisés dans l'étang de Vaïne et dans la zone sud ouest du Grand Etang.

- la distribution spatiale des ETM était influencée à la fois par la localisation des principales sources anthropiques et par les caractéristiques sédimentaires (teneur en fraction fine et en MO).

Une étape de normalisation nous a permis de nous affranchir de l'influence de la teneur en fraction fine qui a été identifiée comme la principale phase porteuse des ETM. Cette méthode nous a permis de montrer que la contamination modérée observée dans l'étang de Vaïne était

associée à des rejets multi-métaux importants par des effluents industriels et les fumées des nombreuses activités installées sur ses rives et que l'isolement physique de l'étang de Vaïne (barre sableuse, piste d'aéroport) favorisait probablement l'accumulation des ETM dans cette zone. Dans la zone sud ouest du Grand Etang les niveaux de contaminations pourraient être associés à des apports en ETM rejetés par des installations industrielles localisées dans le chenal de Caronte et/ou dans le golfe de Fos par des échanges avec le chenal de Caronte, et par la raffinerie de la Mède par des échanges avec les eaux du canal de Marseille au Rhône. Cependant d'autres études sont nécessaires dans cette zone pour définir l'origine de la MO accumulée dans les sédiments et son rôle dans l'accumulation des ETM.

III-4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE III

Si les nombreuses études ponctuelles de ces dernières décennies avaient pu mettre en évidence des niveaux de contamination élevés dans les sédiments de l'étang de Berre, il restait nécessaire, 40 ans après la mise en place des premières réglementations sur les rejets industriels, d'établir un état des lieux de cette contamination dans l'espace et de son évolution au cours du temps, d'identifier l'efficacité de ces réglementations et l'influence des rejets de limons par l'usine hydroélectriques. Ces réponses ont pu être apportées dans ce travail à partir de l'utilisation de deux approches méthodologiques:

- l'utilisation d'un traitement statistique basé sur des variables géochimiques des sédiments nous a permis de tirer des informations d'une large base de données hétérogène compilée d'après la littérature (Partie III-1).

- l'utilisation d'outils de normalisation, de corrélation mais aussi d'extraction chimique (ascorbate) obtenus sur des sédiments collectés dans le cadre de ce travail nous a permis de d'affiner notre connaissance sur les facteurs sédimentaires ou géochimiques pouvant influencer leur concentrations (Partie III-2 et III-3).

Ces approches complémentaires nous permettent de proposer une synthèse concernant l'évolution temporelle et spatiale de la contamination des sédiments de l'étang de Berre et des principaux facteurs qui peuvent l'expliquer.

La reconstruction de la chronologie des apports en ETM dans l'étang de Berre à partir de l'utilisation conjointe d'une base de données bibliographique (Partie III-1) et de carottes de sédiments (Partie III-3), a montré que l'état de contamination des sédiments a été très élevé par le passé (maximum dans les années 1950-1970 dans le Grand Etang) et atteint actuellement, pour la plupart des ETM, les niveaux les plus faibles depuis plusieurs décennies. Dans la zone sud du Grand Etang comme dans l'étang de Vaïne, cette diminution de la contamination des sédiments est clairement attribuée à l'efficacité des réglementations prises sur les rejets industriels à partir des années 1970, permettant par exemple la diminution de la contamination en Hg et Cd de près de 90% dans le Grand Etang. Dans la zone nord du Grand Etang, la contamination des sédiments est relativement faible depuis 1966 du fait d'une dilution associée aux importants apports de limons de la Durance provenant de l'usine hydroélectrique de St-Chamas (Partie III-1).

Si en 2008, les sédiments de surface (0-3 cm) dans la zone sud du Grand Etang et l'étang de Vaïne présentaient des niveaux de contamination globalement faibles pour As, Ni et Zn (EF<2), ils présentaient des contamination modérées (EF>2) en Pb, Cu, Hg et Cr dans deux zones clairement identifiées : l'étang de Vaïne (Cu et Pb) et la zone sud ouest du Grand Etang (Hg, Cr, Pb, Cu) (Partie III-2). Dans l'étang de vaine, cette contamination est attribuée à des apports en

ETM par les activités industrielles situées sur le pourtour de l'étang de Vaïne. Pour la zone sud-ouest du Grand Etang ces niveaux de contamination pourraient être associés à des rejets récents par les installations industrielles dans Chenal de Caronte et du Golfe de Fos et/ou par la raffinerie de La Mède. Cependant, nous avons aussi pu montré, à partir des profils de carottes de sédiments (Partie III-2), l'importance des processus d'accumulation/recyclage des ETM dans les sédiments de surface sous l'action des processus diagénétiques. Ces accumulations pourraient aussi jouer un rôle considérable dans le maintien de concentrations élevées en ETM dans les sédiments de surface (Partie III-3). Les processus diagénétiques contrôlant la mobilité des ETM dans les sédiments seront abordés en détail dans le Chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE (hors partie III-1)

Accornero, A., Gnerre, R., Manfra, L., 2008. Sediment concentrations of trace metals in the Berre lagoon (France): An assessment of contamination. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 54, 372-385.

Angelidis, M.O., Radakovitch, O., Veron, A., Aloupi, M., Heussner, S., Price, B., 2011. Anthropogenic metal contamination and sapropel imprints in deep Mediterranean sediments. Marine Pollution Bulletin.

Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. Limnology and Oceanography 43, 53-64.

Arnoux, A., Roux, M.R., 1987. Etude sédimentologique, minéralogique et géochimique de la carotte n°3 - Berre. Laboratoire d'hydrologie et de molysmologie aquatique, Université Aix-Marseille II, p. 18.

Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2008. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. Environmental, Sciences and Technology 42, 6508-6513.

Georgeaud, V., Rochette, P., Ambrosi, J.P., Vandamme, D., Williamson, D., 1997. Relationship Between Heavy Metals and Magnetic Properties in a Large Polluted Catchment: The Etang de Berre (South of France). Physics and Chemistry of the Earth 22, 211-214.

Giorgetti, C., 1981. Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2ème partie: la pollution inorganique. Université de Marseille, p. 132.

Hornberger, M.I., Luoma, S.N., van Geen, A., Fuller, C., Anima, R., 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. Marine Chemistry 64, 39-55.

Horowitz, A.J., 1991. A Primer on Sediment Trace-element Chemistry. 2nd revised edition.

Kostka, J.E., Luther Iii, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 1701-1710.

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

RNO, 1998. Surveillance du milieu marin. Travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. Edition 1998, in: environnement, I. (Ed.). Ifremer.

Roux, R.M., 1983. L'étang de Berre - sédiments et dynamique sédimentaire. Centre national pour l'exploitation des océans, p. 64.

Rullkötter, J., 2006. Organic matter: the driving force for early diagenesis, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), Marine geochemistry. Springer, Berlin, p. 582.

Soares, H.M.V.M., Boaventura, R.A.R., Machado, A.A.S.C., Esteves da Silva, J.C.G., 1999. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. Environmental Pollution 105, 311-323.

Sutherland, R.A., Tolosa, C.A., 2000. Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. Environmental Pollution 110, 483-495.

CHAPITRE IV : DIAGENESE PRECOCE, MOBILITE DES ETM ET FLUX A L'INTERFACE EAU/SEDIMENT

IV-1. Introduction et objectifs

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les sédiments de l'étang de Berre présentent de fortes concentrations en ETM quelques centimètres sous l'interface. Si les rejets industriels et urbains à l'origine de ces apports sont aujourd'hui majoritairement contrôlés, des questions se posent quant à la mobilité de ces ETM et à la possibilité que ces sédiments constituent aujourd'hui ou dans le futur une source d'ETM pour la colonne d'eau et participe ainsi à une contamination chronique de l'écosystème.

Dans les sédiments les ETM sont principalement associés à la phase solide et subissent au cours de leurs enfouissements de nombreuses transformations biogéochimiques regroupées sous la dénomination de diagénèse précoce. Elle fait référence aux réactions chimiques (ex., complexation, adsorption, précipitation), aux processus physiques (ex., diffusion, advection, mélange) et aux processus biologiques (ex., respiration microbienne) qui ont lieu simultanément dans les sédiments et y contrôlent la distribution des éléments. Ces réactions grandement catalysées par l'activité microbienne pour la minéralisation de la matière organique peuvent induire la remobilisation d'une partie des ETM initialement associée à la phase solide vers les eaux interstitielles. Les gradients de concentrations entre les eaux interstitielles et la colonne d'eau qui en résultent peuvent permettre la diffusion des ETM vers la colonne d'eau.

La migration d'ETM depuis les eaux interstitielles vers la colonne d'eau a déjà été observée en milieux côtiers (Mason et al., 2006 ; Point et al., 2007, Santos-Echeandia et al., 2009). Cependant le sens et l'intensité des flux mesurés à l'interface eau/sédiment (IES) sont variables d'un site à l'autre et selon les ETM. Ceci s'explique par les nombreux facteurs tels que les conditions d'oxydo-réduction, la composition chimique de la phase dissoute (ex : présence de ligands organiques, de sulfures), de la phase solide (ex : matière organique particulaire, oxy-hydroxydes de Fe et Mn) et des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau (Riedel et al., 1997 ; Emili et al., 2011). La présence d'organismes benthiques peut fortement amplifier ou inhiber ces flux (Riedel et al., 1997).

Les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau ont souvent été désignées comme le facteur prépondérant compte tenu de l'influence qu'elles exercent sur l'ensemble des caractéristiques biogéochimiques des sédiments (Morse et Eldridge, 2007 ; Middelburg et Levin, 2009). En effet, la diminution des concentrations en O_2 dans la colonne d'eau peut favoriser des flux sortants de Fe, Mn, As, Co, Hg et MeHg (Sundby et al., 1986 ; Kristiansen et al., 2002 ; Pakhomova et al., 2007; Emili et al., 2011) alors que des conditions oxiques peuvent favoriser des flux entrants de Cu

(Riedel et al., 1997). L'oxygénation de la colonne d'eau influence aussi fortement les flux d'autres espèces importantes sur la qualité du milieu telles que ΣPO_4, NO_3^-, NH_4^+ ou H_2S. En conditions hypoxiques/anoxiques des flux sortants de ΣPO_4, NH_4^+ et H_2S et entrants de NO_3^- sont généralement observés tandis qu'en conditions oxiques ces flux tendent à s'inverser (Sundby et al., 1986 ; Kristiansen et al., 2002 ; Hensen et al., 2006 ; Middelburg et Levin, 2009 ; Emili et al., 2011). Ces changements de flux selon les conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau sont associés à la modification des gradients de concentrations des espèces oxydées et réduites de part et d'autre de l'IES (flux diffusif), mais aussi des changements des processus réactifs se produisant à l'IES (ex : dissolution des oxy-hydroxydes de Fe et Mn).
L'augmentation des zones côtières soumises à épisodes hypoxiques saisonniers ou permanents ces dernières décennies (Diaz et Rosenberg, 2008) font de la compréhension des processus diagénétiques et des flux à l'IES en conditions hypoxiques un enjeu important. Cependant ces processus sont encore mal compris notamment dans les zones présentant des oscillations saisonnières des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau (Morse et Eldridge, 2007).

L'étang de Berre présente deux zones particulièrement intéressantes pour l'étude du relargage des ETM à l'IES en lien avec les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau : (1) l'étang de Vaïne qui présente les plus fortes concentrations en ETM et une colonne d'eau généralement bien oxygénée et (2) la zone sud du Grand Etang qui présente des concentrations en ETM plus faibles mais de fortes fluctuations dans les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau, avec la prédominance d'épisodes d'hypoxie/anoxie. Ces épisodes sont en grande partie attribuables aux rejets d'eau douce (et aux nutriments associés) par la centrale hydroélectrique (Cf Chapitre I). Ces rejets sont susceptibles de disparaître dans le futur en fonction des évolutions des aménagements (ex : dérivation des rejets) et laisse donc présager, dans le futur, une déstratification de la colonne d'eau qui impliquerait une réoxygénation des fonds de l'étang.

Dans ce contexte les principales questions qui se posent sont:
- quels sont les processus biogéochimiques qui contrôlent actuellement la mobilité des ETM dans les sédiments ?
- quels sont les échanges à l'interface eau/sédiment ?
- quelle pourrait être l'influence d'un changement des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau sur ces processus et les flux ?

Pour répondre à ces questions ce travail s'appuie sur les profils de concentrations des ETM et des principaux composants géochimiques dans les eaux interstitielles, le bas de la colonne d'eau et la fraction réactive des sédiments dans l'étang de Vaïne (oxique) et dans la zone sud du Grand

Etang (anoxique et oxique). Ces profils sont utilisés pour caractériser la spéciation et la mobilité des ETM dans les sédiments en lien avec les processus diagénétiques.

L'utilisation couplée de calculs thermodynamiques (spéciation et indices de saturation) avec une modélisation inverse des processus de transport-réaction a été récemment utilisée avec succès pour l'identification des processus biogéochimiques contrôlant la remobilisation ou le piégeage des éléments dans les sédiments de différents milieux aquatiques ainsi que leurs flux à l'IES pour Pb (Gallon et al., 2004), Hg et MeHg (Goulet et al., 2007 ; Merritt et Amirbahman, 2007 ; Feyte et al., 2011) et As (Couture et al., 2010). Cette méthode est appliquée ici pour identifier les zones où ont lieu les principales réactions diagénétiques dans les sédiments, leur influence sur la mobilité des ETM et leurs flux à l'IES.

En plus des investigations menées sur les profils, ce travail s'appuie sur des expérimentations en conditions d'oxygénation contrôlées menées au laboratoire (incubations de carottes et microélectrodes).

A partir des différences observées entre les conditions d'oxygénation rencontrées dans le milieu et des expérimentations en conditions contrôlées, l'influence d'une future réoxygénation des fonds de l'étang de Berre est discutée.

IV-2. Matériel et méthodes

IV-2.1. Sites d'étude

Le site dans la zone sud du Grand Etang (SA, Figure 38) a été échantillonné en été 2009 (SA-09, conditions anoxiques, O_2 < 0.2 mg.l^{-1} ; < 3%) et en été 2010 (SA-10, conditions faiblement oxiques, O_2 = 2.9 mg.l^{-1} ; 38% saturation). Le site dans le centre de l'étang de Vaïne (V) a été échantillonné en été 2010 (V-10, O_2 = 4.6 mg.l^{-1} ; 60% saturation). Les principales caractéristiques des sites sont reportées dans le Tableau 13.

Les conditions d'oxygénation observées pendant les campagnes de prélèvement du site SA en 2009 et en 2010 sont représentatives de celles rencontrées annuellement dans les zones profondes du Grand Etang caractérisées par des conditions oscillant entre épisodes anoxiques et hypoxiques (Cf Chapitre I). Les conditions d'oxygénation au niveau du site V en 2010 étaient habituelles pour cette zone (GIPREB, 2006).

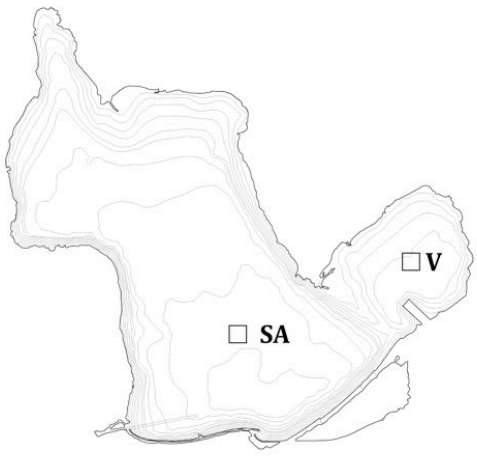


Figure 38 : localisation des sites d'études

Tableau 13 : Localisation et caractéristiques des sites étudiés.

	Site SA		Site V
Localisation	05°05.845 E / 43°26.529 N		5°12.166 E / 43°28.032 N
Profondeur (m)	9.0		4.5
Taux de sédimentation ($cm.a^{-1}$)[a]	0.28		0.34
CONDITIONS PHYSICOCHIMIQUES DANS LE FOND DE LA COLONNE D'EAU[b]			
	SA-09	SA-10	V-10
Température (°C)	21	18	21
Salinité	35.5	32.6	20.8
pH	7.45	7.65	7.35
O_2 ($mg.l^{-1}$) / (% saturation)	< 0.2 / < 3	2.9 / 38	4.6 / 60
Eh (mV/ENH)	40	330	380

[a]d'après Salençon et al., en prep.
[b]d'après les profils des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau (Annexe III-A).

IV-2.2. Echantillonnage

Des carottes de sédiments ont été prélevées par plongée pour les différentes analyses citées ci-dessous :

- 1 carotte pour la caractérisation de la phase solide,
- 1 carotte pour la réalisation des profils de microélectrodes de O_2, pH et H_2S.
- 1 carotte pour la détermination des profils de Eh et pH (SA-10 et V-10).
- 3 carottes pour incubation et détermination des flux benthiques (SA-10)

Les eaux interstitielles ont été prélevées au moyen de peepers selon les protocoles présentés dans le Chapitre II. En 2010 deux peepers ont été déployés dans chaque site pour l'analyse des éléments Na, Ca, Mg, P, S, Fe, Mn, As, Co, Cr et Ni (peeper 1) et ΣNH_4, ΣH_2S, ΣPO_4, SO_4^{2-}, alcalinité totale, ΣNO_3^- et COD (peeper 2). En 2009, 4 peepers ont été déployés sur le site SA pour l'obtention de trois profils distincts de Hg et MeHg (une des deux logettes par niveau sur trois peepers) en plus des paramètres cités précédemment.

Le bas de la colonne d'eau a été échantillonnée à deux reprises durant l'été 2009 (15 juillet et 18 août) sur le site SA au moyen du dispositif SUSANE (Cf Chapitre II). Le 15 juillet les conditions dans le bas de la colonne d'eau étaient hypoxiques (O_2 = 0.54 mg/l et 7% saturation) alors qu'elles étaient anoxiques le 18 août (O_2 < 0.2 mg/l et < 3% saturation) (les profils dans la colonne d'eau sont reportés en Annexe III-A). La date du 18 août correspond à la date de récupération des peepers sur le site SA-09.

IV-2.3. Caractérisation de la phase solide

Les carottes pour la caractérisation de la phase solide sont découpées en tranches de 0.5, 1 ou 2 cm d'épaisseur (typiquement 0.5 cm d'épaisseur entre 0 et 1 cm ; 1 cm d'épaisseur entre 1 et 5 cm et 2 cm pour des profondeurs supérieures à 5 cm) sur lesquelles les paramètres suivants ont été mesurés selon les protocoles du Chapitre II:

- teneur en eau/porosité,

- granulométrie,

- concentrations totales en CIT, COT, N_{tot}, éléments majeurs (Ca, Mg, S, P, Al, Fe et Mn) et traces (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb) sur la fraction < 63 µm,

- concentrations extraites à l'ascorbate (fraction réductible ; Kostka and Luther, 1994) des éléments majeurs et traces (sauf Hg) sur la fraction < 63 µm,

- minéralogie par DRX sur 3 niveaux des carottes (surface, fond, intermédiaire).

IV-2.4. Incubation de carottes

L'influence des conditions d'oxygénation sur les flux benthiques a été évaluée par incubation de 3 carottes de sédiment prélevées dans le site SA en 2010. Les carottes sont positionnées dans un bac thermostaté à température du site (~20°C) et différentes conditions d'oxygénation sont imposées dans l'eau surnageante par un barbotage d'un mélange air/N_2 avec la séquence de concentrations en oxygène dissous suivante: ~ 0 % pendant 65 h, puis 50 % pendant 80 h et enfin 100 % pendant 55 h. Le pH et les concentrations en O_2 sont mesurés régulièrement (au moins toutes les 6-9h) tout au long de l'incubation. Des volumes d'eau (25 ml) ont été prélevés dans les carottes au cours du temps (au moins toutes les 6-9h) ainsi que dans la nourrice, servant à rétablir les niveaux d'eau dans les dispositifs après prélèvements (eau du fond du site), pour les analyses des principaux constituants géochimiques et des ETM.

Les flux à l'interface (J en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) sont calculés à partir de la variation de la concentration de l'espèce dans l'eau surnageante en fonction du temps (α en $mol.l^{-1}.s^{-1}$, correspondant à la pente de l'évolution de la concentration en fonction du temps après correction des apports de la nourrice) et de la hauteur de l'eau surnageante (h en dm) selon l'équation IV-1.

$$J = \alpha h \qquad \text{(Equation IV-1)}$$

IV-2.5. Analyse de la phase dissoute

La phase dissoute prélevée par peepers, SUSANE ou lors des incubations a été analysée pour ΣH_2S, ΣPO_4, SO_4, ΣCO_2, ΣNH_4, ΣNO_3, COD, Hg, MeHg, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, As, Co, Cr et Ni selon les protocoles présentés dans le Chapitre II.

Les concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn n'ont pu être quantifiées dans la phase dissoute du fait des concentrations proches de la limite de détection analytique (Cd et Pb) ou proches des valeurs mesurées dans les blancs (Cu et Zn).

IV-2.6. Profils haute résolution de O_2, pH et H_2S

Des profils haute résolution (50-500 µm) d'oxygène dissous, de pH et de H_2S ont été réalisés à l'interface eau/sédiment au moyen de microélectrodes dans les deux heures suivant le prélèvement des carottes (Cf Chapitre II). Pour SA-09, initialement en conditions anoxiques,

l'influence du temps de réoxygénation sur les profils d'oxygène et de H_2S est testée après 2-5 h et après > 24h de saturation (O_2 = 100%). Pour le site SA-10, les profils ont été fait sous différentes conditions d'oxygénation (17, 43 ou 100% de saturation) par bullage d'un mélange Air/N_2. Entre chaque nouvelle condition, le système est laissé équilibré pendant 3 h. Les profils de O_2 sont interprétés à l'aide du logiciel PRO2FLUX (Deflandre et Duchêne, 2010) et par le code PROFILE (Berg et al., 2008).

IV-2.7. Modélisation thermodynamique

La spéciation des espèces dissoutes des eaux interstitielles a été calculée par l'utilisation consécutive des codes de spéciation géochimiques WHAM-VI (Tipping et al., 1998) et PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999). Le code WHAM-VI permet de considérer la complexation entre les ETM et les ligands organiques dissous (que PHREEQC ne considère pas) et le code PHREEQC permet de prendre en compte les conditions d'oxydo-réduction (que WHAM ne considère pas).

La méthode suivie est la suivante : 1) la spéciation des ETM avec les acides fulviques (AF) et les acides humiques (AH) est calculée à l'aide du logiciel WHAM-VI, 2) les constantes thermodynamiques apparentes (K_{app}) de complexation des ETM avec AH et AF sont calculées (Cf Annexe III-C pour le détail du calcul) et intégrées dans la base de données de MINTEQ (utilisé comme base de données pour PHREEQC), et 3) la spéciation des ETM sous leurs formes organique et inorganique ainsi que leurs indices de saturation vis à vis des phases minérales sont calculés par le logiciel PHREEQC.

Les bases de données par défaut de WHAM-VI et MINTEQ ont été complétées à partir des constantes thermodynamiques reportées dans l'Annexe III-C. Les paramètres d'entrée utilisés pour WHAM-VI sont le pH et les concentrations totales dissoutes en AH, AF, Cl, Na, Mg, K, SO_4, CO_3, PO_4, HS, NH_4, NO_3 et Fe, Mn, As, Co, Cr, Ni, Hg et MeHg. Les concentrations en AF et AH sont estimées d'après un rapport MO/COD de 2/1 (Buffle, 1988) et un rapport AF/AH de 9/1 (Malcom, 1985). Les concentrations en Cl^- et K^+ sont estimées à partir des mesures de Na et de la loi de Dittmar. Les concentrations en CO_3 ($\Sigma CO_2 = H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$) sont estimées d'après l'alcalinité totale mesurée et les concentrations des différentes espèces y participant (Annexe I-A).

Pour la modélisation par PHREEQC, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction Eh est ajoutée aux paramètres d'entrée. Les valeurs de Eh dans le bas de la colonne d'eau et dans les sédiments proviennent des mesures effectuées dans la colonne d'eau lors du prélèvement et sur les carottes de sédiment (Annexe III-A). Pour SA-09, les valeurs de Eh dans les sédiments n'ont pas été mesurées et ont été fixées à -200 mV qui correspond aux valeurs observées dans SA-10 et V-10.

IV-3. Résultats

IV-3.1. Profils des espèces dissoutes

IV-3.1.1. Oxygène dissous

Pour les conditions d'oxygénation observées dans le bas de la colonne d'eau (100 µM pour SA-10 et 150 µM pour V-10), les pénétrations d'oxygène dans les sédiments varient de 0.45 mm (SA-10) à 4.6 mm (V-10) (Figure 39). La plus profonde pénétration d'O_2 dans V-10 est associée aux plus fortes concentrations d'O_2 dans la colonne d'eau et à la présence d'organismes benthiques dans le centre de l'étang de Vaïne tels les polychètes *Nereis succinea* (GIPREB, 2010) bioirrigant le sédiments et pouvant expliquer les pics d'O_2 entre -4 et -5 mm.

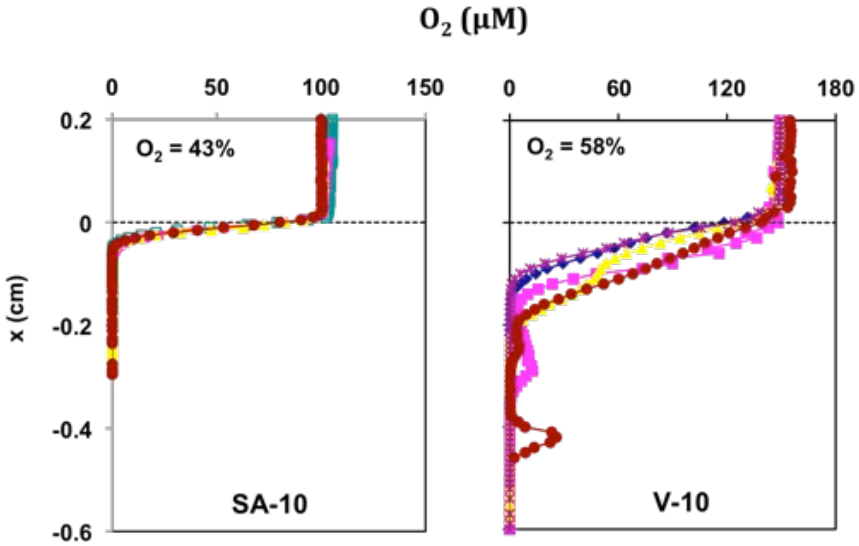


Figure 39 : profils microélectrodes O_2 dans SA-10 et V-10. Les concentrations en oxygène dans la colonne d'eau sont aussi reportées (en % de saturation). La ligne horizontale en pointillé représente l'IES.

IV-3.1.2. Espèces majeures dissoutes

La diminution des concentrations en Na dans les eaux interstitielles dans les 3 sites (Figure 40) traduit une diminution de la salinité. Des diminutions sont aussi observées pour les autres principales espèces de l'eau de mer (Ca, Mg et SO_4). La diminution de SO_4 juste sous l'IES dans SA-09 et à partir de -5 cm sous l'IES dans SA-10 et V-10 coïncide logiquement avec l'apparition de ΣH_2S dont les concentrations augmentent avec la profondeur (Figure 40). Dans SA-09, ΣH_2S est aussi fortement présent dans la colonne d'eau (~100 µM).

Les concentrations en ΣCO_2, ΣPO_4, ΣNH_4 et COD sont constantes et faibles dans le bas de la colonne d'eau et augmentent fortement sous l'IES (SA-09 et V-10) où à partir de 5 cm (SA-10 et V-10 pour ΣPO_4, Figure 40). Il faut noter que les concentrations de COD et ΣNH_4 des eaux interstitielles de V-10 sont nettement supérieures à celles des autres sites. Les ΣNO_3 présentent des valeurs maximales dans la colonne d'eau pour SA-10 et V-10 et sont proches de la limite de

détection dans les sédiments lors de l'apparition des concentrations en ΣNH_4, ainsi que sur tout le profil pour SA-09.

IV-3.1.3. Fe et Mn

Les concentrations en Fe dans SA-09 sont relativement élevées dans la colonne d'eau anoxique (0.8-1.45 µM, valeurs maximales juste au dessus de l'IES) et diminuent très fortement dans les sédiments atteignant des valeurs proches de la limite de quantification (Figure 40). Dans SA-10 et V-10, le contraire est observé avec des concentrations dans la colonne d'eau oxygénée proches de la limite de quantification et des concentrations relativement élevées dans les eaux interstitielles se caractérisant par deux pics de concentration à 4 µM à -2 et -7 cm (V-10) et un large pic à 1 µM entre -9 et -11 cm (SA-10).

Le profil de Mn dans le site SA-10 se résume à un fort pic de concentration atteignant 30 µM dans les 4 premiers centimètres sous l'IES et des concentrations élevées dans la colonne d'eau (5-10 µM). Le pic sous l'interface se situe au dessus du pic de Fe. Le profil de Mn dans SA-09 est similaire a celui dans SA-10 avec des concentrations plus faibles (pic à 2.4 µM dans les 3 premiers centimètres sous l'IES et concentration dans la colonne d'eau de 1.5 µM). Cependant, à la différence du site SA-10 le pic de Mn se trouve sous celui de Fe. Dans V-10, les concentrations en Mn sont très faibles (proches de la limite de quantification) excepté de part et d'autre de l'IES avec deux pics à + 2 cm (0.8 µM) et – 7 cm (8.5 µM). Pour les 3 sites, les concentrations en Mn diminuent avec la profondeur jusqu'à des valeurs proches de la limite de quantification sous -20 cm.

IV-3.1.4. Eléments traces

Pour SA-09 et SA-10, les concentrations en As et Ni sont maximales dans la colonne d'eau (As = 20-50 nM ; Ni = 10-25 nM) et diminuent sous l'IES jusqu'à 5-30 nM et 4 nM respectivement (Figure 40). Dans V-10 par contre, As présente une tendance inverse avec des concentrations minimales dans la colonne d'eau (10-20 nM) et qui tendent à augmenter dans les eaux interstitielles (20-50 nM). Dans ce site, Ni ne présente aucune tendance nette (15 et 25 nM sur la totalité du profil).

Les profils de Co dans SA-10 et V-10 sont très similaires à ceux de Mn avec des concentrations maximales dans les 4 premiers centimètres sous l'IES (jusqu'à 50 nM) et dans la colonne d'eau (20-30 nM) pour SA-10 et des concentrations maximales à +2 cm (10 nM) et -6 cm (8.5 nM) pour V-10 (Figure 40). Pour SA-09 en revanche le profil de Co diffère de celui de Mn avec des concentrations minimales vers l'IES (1 nM) qui augmentent ensuite régulièrement en profondeur (jusqu'à 12 nM).

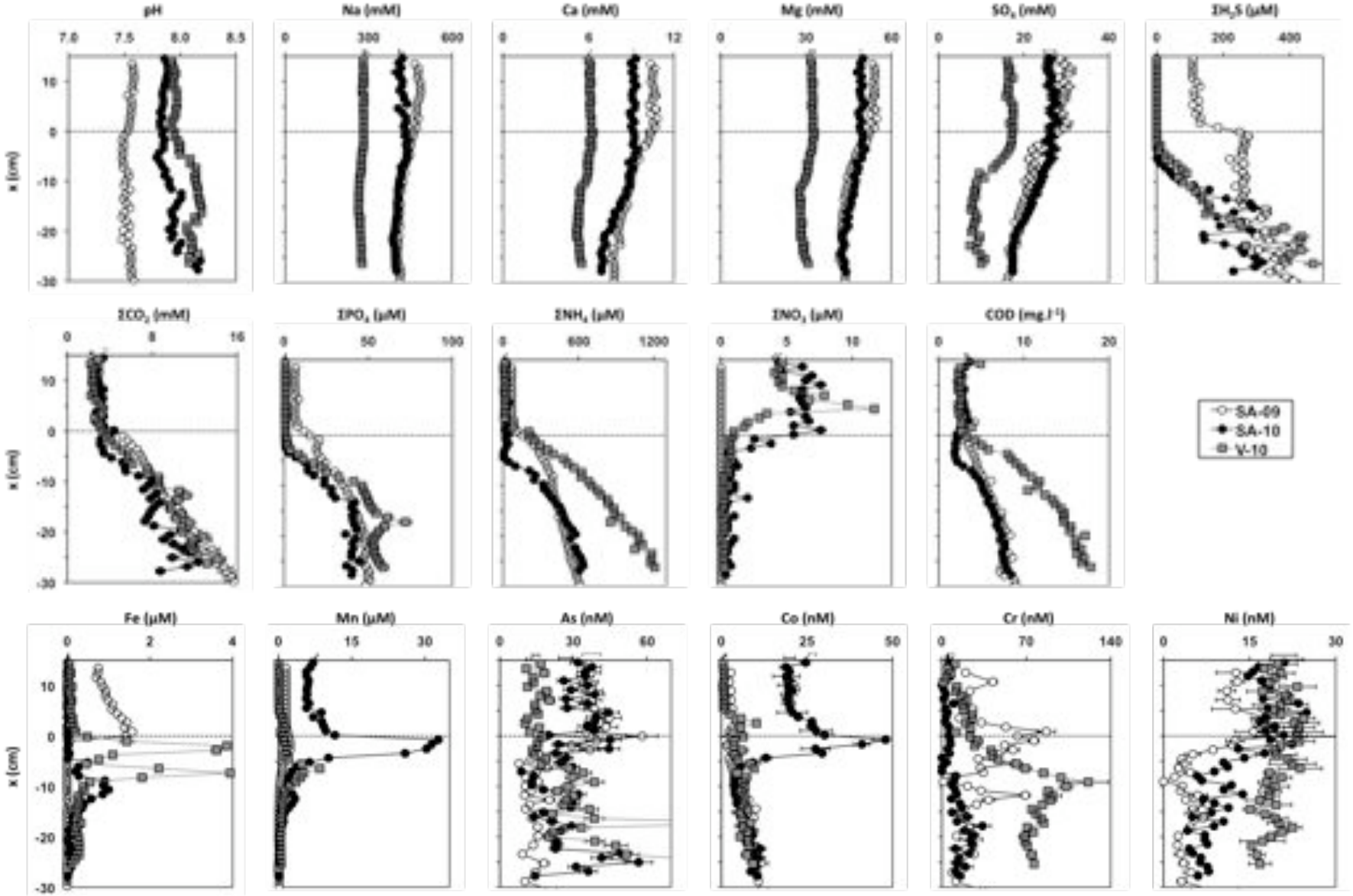


Figure 40 : profils de pH, Na, Ca, Mg, SO_4^{2-}, ΣH_2S, ΣCO_2, ΣPO_4, ΣNH_4, ΣNO_3, COD, Fe, Mn, As, Co, Cr et Ni dans les peepers sur le site SA-09, SA-10 et V-10. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment.

Les profils en Cr diffèrent fortement entre les 3 sites (Figure 40). Les concentrations sont faibles (< 35 nM) sur tout le profil dans SA-10. Elles sont plus variables dans SA-09 avec des maxima autour de l'IES (90 nM) et à -12 cm (70 nM). Dans V-10, elles augmentent en profondeur jusqu'à un pic de 120 nM à -10 cm.

IV-3.1.5. Hg-MeHg

Les concentrations en Hg total (Hg_{tot}) et MeHg obtenues sur trois peepers (été 2009) sont très similaires entre elles et montrent des maxima dans la colonne d'eau (Hg_{tot} = 10-20 pM ; MeHg = 6-11 pM) et des fortes diminutions sous l'IES jusqu'à être proches de la limite de quantification à partir de -5 cm (Figure 41). La forme méthylée de Hg domine la spéciation de Hg avec des proportions moyennes de 82±16% du Hg total dans la colonne d'eau et de 35±20% dans les eaux interstitielles.

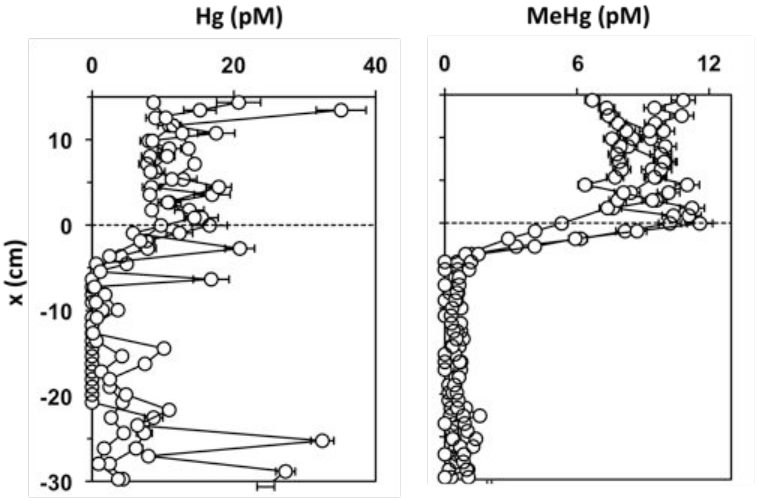


Figure 41 : Triplicats des profils de concentrations en Hg total et MeHg dans les peepers dans SA-09. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment.

IV-3.2. Extractions par l'ascorbate et fractions réactives dans les sédiments

Dans les 3 sites les concentrations de Fe extraites à l'ascorbate (Fe_{ASC}) sont maximales dans les premiers centimètres des sédiments (Figure 42). Dans SA-10 et SA-09, Fe_{ASC} diminue fortement jusqu'à -2.5 cm puis reste relativement constant jusqu'à -16 cm dans les deux sites et augmente légèrement plus en profondeur dans SA-10. Dans V-10, Fe_{ASC} diminue très fortement entre 0 et -2.5 cm, présente un épaulement vers -6 cm puis diminue faiblement en profondeur. Notons que les concentrations en Fe_{ASC} dans V-10 sont plus de deux fois supérieures à celles dans SA et correspondent dans les sédiments de surface à respectivement ~25 % et 10-13 % du Fe total.

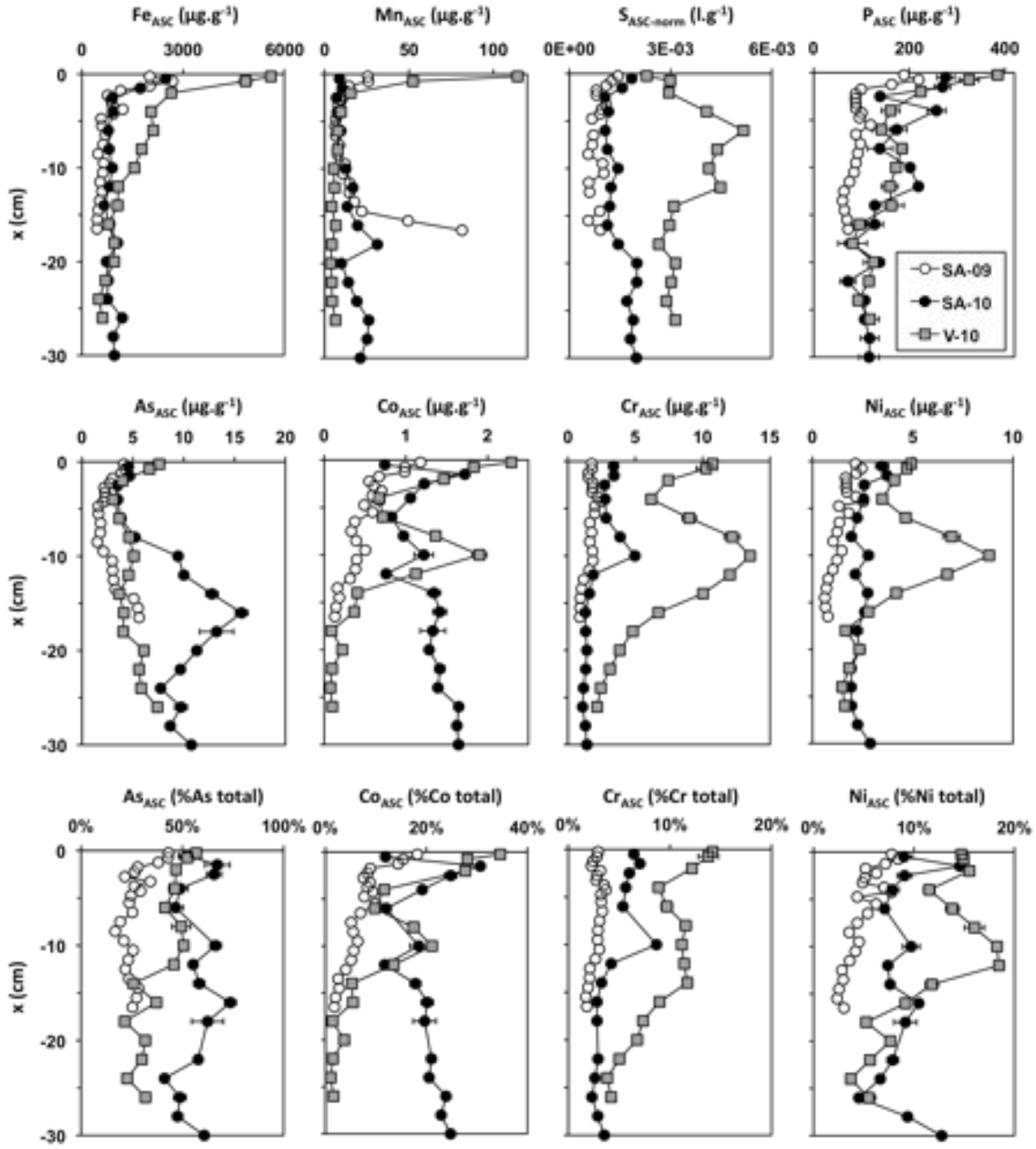


Figure 42 : profils de Fe_{ASC}, Mn_{ASC}, $S_{ASC\text{-}norm}$, P_{ASC}, As_{ASC}, Co_{ASC}, Cr_{ASC} et Ni_{ASC}. Les proportions de As, Co, Cr et Ni totales extraites sont aussi présentées.

Les concentrations de *S* extraites par l'ascorbate (S_{ASC}) proviennent principalement de la fraction la plus réactive des sulfures associée à la phase solide réoxydée pendant le traitement des échantillons (Anschutz, 1998) et aux SO_4 initialement présents dans les eaux interstitielles (dont une partie inconnue a été extraite par centrifugation). Afin d'obtenir un profil des concentrations relatives de S ne provenant que de la fraction solide ($S_{ASC\text{-}nom}$ en l.g^{-1}), les concentrations de S_{ASC} en µg.g^{-1} sont normalisées à partir de la porosité (ϕ) et des concentrations en SO_4 ($[SO_4]$ en µg de S.l^{-1}) selon l'équation IV-2.

$$S_{ASC-norm} = \frac{S_{ASC}}{\phi[SO_4]} \qquad \text{(Equation IV-2)}$$

Les profils de $S_{ASC\text{-}norm}$ sont très similaires à ceux de Fe_{ASC} dans SA-09 et SA-10 (Figure 42) avec des valeurs maximales à l'IES, diminuant fortement entre 0 et -2.5 cm puis faibles et constantes jusqu'à -16 cm dans les 2 sites et qui augmentent légèrement en profondeur dans SA-10. Cette correspondance ne se retrouve pas dans V-10, où les valeurs de $S_{ASC\text{-}norm}$ sont plus élevées que pour SA et augmentent avec la profondeur jusqu'à des maxima entre -6 et -13 cm avant de diminuer à nouveau en profondeur.

En supposant que le profil de $S_{ASC\text{-}norm}$ corresponde principalement à l'extraction de FeS réactif, Fe_{ASC} correspond donc à un mélange d'oxy-hydroxides de Fe réactif (dénommé par la suite $Fe(OH)_3$) et de FeS. La très forte similitude des profils de Fe_{ASC} et $S_{ASC\text{-}norm}$ au niveau de l'IES dans SA-09 et SA-10 indique que les deux phases minérales coexistent. Leur proportion respective (f_{FeS} et $f_{Fe(OH)3}$) peut être grossièrement évaluée dans ces sites à partir de la diminution relative des concentrations molaires en Fe_{ASC} et $S_{ASC\text{-}norm}$ entre 0 ($[Fe_{ASC}]_{IES}$ et $[S_{ASC\text{-}NORM}]_{IES}$) et – 2.5 cm ($[Fe_{ASC}]_{-2.5cm}$ et $[S_{ASC\text{-}NORM}]_{-2.5cm}$) selon les équations IV-3 et IV-4.

$$f_{FeS} = \frac{\frac{[S_{ASC-norm}]_{IES}}{[S_{ASC-norm}]_{-2.5cm}}}{\frac{[Fe_{ACS}]_{IES}}{[Fe_{ASC}]_{-2.5cm}}} \qquad \text{(Equation IV-3)} \qquad f_{Fe(OH)_3} = 1 - f_{FeS} \qquad \text{(Equation IV-4)}$$

Les résultats de ces calculs indiquent que FeS constitue une forte proportion du Fe extrait par l'ascorbate entre 0 et -2.5 cm atteignant 50% dans SA-09 et 65% dans SA-10. La présence de FeS dans les premiers centimètres des sédiments est en accord avec la prédominance de conditions anoxiques/hypoxiques dans le site SA la majeure partie de l'année, favorisant la présence de ΣH_2S au niveau de l'IES (ex : SA-09, Figure 40). Elle permet aussi d'expliquer la présence de pyrite observée par DRX dans les sédiments de surface qui nécessite la présence de FeS pour sa formation (Rickard et Morse, 2005).

Dans V-10, les profils de Fe_{ASC} et $S_{ACS\text{-}norm}$ sont au contraire très différents dans les 2.5 premiers centimètres (Figure 42). Ceci indique que le Fe extrait entre 0 et -2.5 cm correspond majoritairement à un réservoir de $Fe(OH)_3$. Par contre, l'épaulement de Fe_{ASC} observé entre -2,5 et -8 cm pourrait correspondre majoritairement à FeS, en lien avec les valeurs maximales observées pour $S_{ASC\text{-}norm}$ dans cette zone. Notons que dans le sédiment total (Chapitre III) on trouve aussi une très bonne correspondance entre les profils de Fe et S sous -3 cm indiquant une forte association de Fe et S, alors qu'entre 0 et -3 cm Fe est clairement plus enrichi par rapport à S indiquant la présence d'une autre forme de Fe. Ceci est aussi appuyé par la bonne correspondance entre les profils de $S_{ASC\text{-}norm}$ et de AVS réalisés pour le seul site V-10 (Deflandre, communication personnelle).

Les concentrations en Mn_{ASC} sont aussi maximales au niveau de l'IES pour V-10 (27 % de Mn total) et SA-09 (7 % de Mn total) et diminuent fortement jusqu'à -3 cm. Aucun enrichissement en Mn_{ASC} n'est observé au niveau de l'IES pour SA-10.

Les concentrations de P_{ASC} sont fortement enrichies au niveau de l'IES et suivent les mêmes tendances observées pour Fe_{ASC}, excepté dans SA-10 où P_{ASC} est plus variable (Figure 42).

Les concentrations de As_{ASC}, Co_{ASC}, Cr_{ASC} et Ni_{ASC} suivent globalement leurs concentrations totales dans les sédiments avec des maxima se trouvant au niveau de l'IES et au niveau des pics de concentrations plus en profondeur (Figure 42 ; les profils des concentrations totales sont reportés dans la Figure 27, Chapitre III). Les proportions extraites sont importantes pour As (20-70% de As total) et plus faibles pour Co (< 35%), Cr et Ni (< 20%).

Des particularités peuvent cependant être soulignées :

- les ETM sont systématiquement plus enrichis au niveau de l'IES dans V-10 que dans SA-09 et SA-10 comme c'est le cas pour Fe_{ASC} et Mn_{ASC}.

- Co_{ASC} présente un très fort appauvrissement entre 0 et -1 cm dans SA-10 pouvant être mise en lien avec l'absence d'enrichissement de Mn_{ASC} et suggérant un comportement voisin pour ces deux ETM.

- Cr_{ASC} et Ni_{ASC} ne présentent pas d'enrichissements marqués au niveau de l'IES dans SA-09 contrairement à Co_{ASC} et As_{ASC}.

IV-4. Discussion

IV-4.1. Identification des principales réactions biogéochimiques dans les sédiments

IV-4.1.1. Réactions diagénétiques

Les réactions biogéochimiques mises en jeu durant la diagénèse précoce sont de trois types:

- les réactions d'oxydo-réduction primaires ou réactions de minéralisation de la MO (réaction 1 à réaction 6, Tableau 14, par la suite désignées par R1 à R6). Elles s'établissent par la consommation d'une série d'oxydant suivant la séquence : O_2, NO_3^-, MnO_2, $Fe(OH)_3$, SO_4^{2-} et H_2O (Froelich et al., 1979). Elles se répartissent généralement de manière verticale dans les sédiments selon l'énergie libre des réactions, la disponibilité des différents oxydants et l'activité microbiologique.

- les réactions d'oxydo-réduction secondaires (R7 à R21, Tableau 14), impliquant les produits des réactions d'oxydo-réduction primaires et les oxydants du milieu.

- les réactions de précipitation non redox (R22 à R26, Tableau 14), impliquant les produits des réactions d'oxydo-réduction primaires ou secondaires du milieu.

IV-4.1.2. Réactions concernant les ETM

La mobilité d'un ETM dans les sédiments est dépendante de ses propriétés physicochimiques dans les conditions du milieu (pH, Eh), de son affinité/réactivité vis à vis des différents

constituants du système et des propriétés chimiques intrinsèques des ETM (degré d'oxydation, solubilité). Les principaux processus réactifs à l'interface solide/liquide qui doivent être considérés sont (Tableau 14):

- précipitation sous forme de sulfures métalliques (R27, ex : Huerta Diaz et al., 1998)
- adsorption/co-précipitation avec FeS ou FeS_2 (R28, ex : Morse et Luther, 1999)
- adsorption/coprécipitation avec $Fe(OH)_3$ ou MnO_2 (R29, R30, ex : Luoma et Rainbow, 2008)
- adsorption/coprécipitation avec les carbonates (R31, ex : Surija et Branica, 1995)
- adsorption/désorption avec la MO particulaire (R32, ex : Luoma et Rainbow, 2008)

D'autre processus réactifs non reportés dans ce tableau peuvent aussi influencer la mobilité des ETM dans les sédiments tels que des changements dans la spéciation des ETM entrainant un changement de la solubilité ou de l'affinité vis à vis de la phase particulaire, ou des processus de compétition entre un site d'adsorption sur une matrice particulaire et des ligands en solution (ex : matière organique dissoute).

IV-4.1.3. Méthode d'identification des réactions

Dans ce travail, les réactions sont mises en évidence en suivant les deux étapes suivantes :

- 1) si deux espèces impliquées (dissoutes ou particulaires) dans une des réactions du Tableau 14 sont présentes dans des concentrations quantifiables à une même profondeur, la réaction est considérée.

- 2) l'existence de cette réaction est ensuite testée à partir de plusieurs critères:

2a) l'analyse visuelle des profils des éléments mesurés dans les eaux interstitielles renseigne qualitativement sur les réactions qui ont lieu dans les sédiments (pour méthode, cf Shultz, 2006). Par rapport à cette première observation, l'utilisation d'un modèle de transport-réaction (Cf ci-dessous) permet d'obtenir les zones de consommation ou production concernées par une réaction et d'estimer leurs taux de réaction.

2b) les profils dans la phase solide réactive (réductible) extraite à l'ascorbate renseignent sur une éventuelle accumulation authigénique d'éléments dans la phase solide, en lien avec $Fe(OH)_3$, MnO_2 et FeS réactif.

2c) la spéciation des espèces dissoutes et les indices de saturation (calculs thermodynamiques) renseignent sur les ligands contrôlant potentiellement leur mobilité ainsi que sur l'état de saturation vis à vis d'une phase minérale. Lorsqu'une phase minérale atteint la saturation dans une zone de consommation des espèces dissoutes, on peut penser que cette phase contrôle les concentrations des espèces en solutions.

2d) l'analyse minéralogique (DRX) permet de confirmer la présence d'une phase minérale majeure dans les sédiments.

Tableau 14 : Principales réactions de la diagénèse précoce et réactions impliquant les ETM considérées dans ce travail. Par simplification Me^{2+}, $Fe(OH)_3$ et MnO_2 réfèrent respectivement aux éléments traces et aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn en général. Seule la précipitation de monosulfures métalliques est considérée. Les formes $Me\text{-}Fe(OH)_3$, $Me\text{-}MnO_2$, Me-FeS et Me-MO représentent l'association des éléments traces aux phases particulaires par adsorption ou coprécipitation sans en préciser la nature. 1) Van Capellen et Wang, 1995 ; 2) Canavan et al., 2006 ; 3) Anschutz et al., 2000 ; 4) Hulth, 1999 ; 5) Boudreau, 1997.

N°	Description	Réactions	Réf.
	Réactions d'oxydo-réduction primaires		
1	Respiration aérobie	$OM + xO_2 + (-y + 2z)HCO_3^- \rightarrow (x - y + 2z)CO_2 + yNH4^+ + zHPO_4^{2-} + (x + 2y + 2z)H_2O$	1,2
2	Dénitrification	$OM + 0,8xNO_3^- \rightarrow 0,4xN_2 + (0,2x - y + 2z)CO_2 + (0,8x + y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-} + (0,6x - y + 2z)H_2O$	1,2
3	Réduction de MnO_2	$OM + 2xMnO_2 + (3x + y - 2z)CO_2 + (x + y - 2z)H_2O \rightarrow 2xMn^{2+} + (4x + y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}$	1,2
4	Réduction de $Fe(OH)_3$	$OM + 4xFe(OH)_3 + (7x + y - 2\ z)CO_2 \rightarrow 4xFe^{2+} + (8x + y - 2z)\ HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}\ (3x + y - 2z)H_2O$	1,2
5	Réduction des sulfates	$OM + 0,5xSO_4^{2-} + (y - 2z)CO_2 + (y - 2z)H_2O \rightarrow 0,5xH_2S + (x + y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}$	1,2
6	Méthanogenèse	$OM + (y - 2z)H_2O \rightarrow 0,5xCH_4 + (0,5x - y + 2z)CO_2 + (y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}$	1,2
	Réactions d'oxydo-réduction secondaires		
7	Oxydation de NH_4^+ par O_2	$NH_4^+ + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow NO_3^- + 2CO_2 + 3H_2O$	1,2,3,4
8	Oxydation de H_2S par O_2	$H_2S + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O$	1,2
9	Oxydation de Mn^{2+} par O_2	$Mn^{2+} + ½O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow MnO_2 + 2CO_2 + H_2O$	1,2,3
10	Oxydation de Fe^{2+} par O_2	$Fe^{2+} + ¼O_2 + 2HCO_3^- + ½H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2CO_2$	1,2
11	Oxydation de CH_4 par O_2	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1,2
12	Oxydation de FeS par O_2	$FeS + 2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	1,2
13	Oxydation de Mn^{2+} par NO_3	$5Mn^{2+} + 2NO_3^- + 4H_2O \rightarrow 5MnO_2 + N_2 + 8H^+$	4
14	Oxydation de Fe^{2+} par NO_3^-	$5Fe^{2+} + NO_3^- + 12H_2O \rightarrow 5Fe(OH)_3 + ½N_2 + 9H^+$	4
15	Oxydation de FeS par NO_3^-	$5FeS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O$	4
16	Oxydation de NH_4^+ par MnO_2	$NH_4^+ + 4MnO_2 + 6H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + NO_3^- + 5H_2O$ ou $3MnO2 + 2NH4 + 4H+ = 3Mn2+ + N2 + 6H2O$	3,4
17	Oxydation de Fe^{2+} par MnO_2	$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + Mn^{2+} + 2CO_2$	1,2
18	Oxydation de H_2S par MnO_2	$H_2S + 4MnO_2 + 6CO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Mn^{2+} + 6HCO_3^- + SO_4^{2-}$	2
19	Oxydation de NH_4^+ par $Fe(OH)_3$	$NH_4^+ + 8Fe(OH)_3 + 14H^+ \rightarrow 8Fe^{2+} + NO_3^- + 21\ H_2O$	3
20	Oxydation de H_2S par $Fe(OH)_3$	$H_2S + 8Fe(OH)_3 + 14CO_2 \rightarrow 8Fe^{2+} + 14HCO_3^- + SO_4^{2-} + 6H_2O$	2
21	Oxydation de CH_4 par SO_4^{2-}	$CH_4 + CO_2 + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ HCO_3^- + H_2S$	1,2
	Réactions de précipitation (non redox)		
22	Précipitation de $CaCO_3$	$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H^+$	5
23	Précipitation de $MnCO_3$	$Mn^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow MnCO_3 + CO_2 + H_2O$	1
24	Précipitation de $FeCO_3$	$Fe^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O$	1
25	Précipitation de FeS	$Fe^{2+} + 2HCO_3^- + H_2S \rightarrow FeS + 2CO_2 + 2H_2O$	1,2
26	Précipitation de Pyrite	$FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$	2
	Réactions impliquant les ETM		
27	Précipitation de sulfures métalliques	$Me^{2+} + H_2S \rightarrow MeS + 2H^+$	
28	Adsorption/coprécipitation avec FeS/FeS_2	$Me^{2+} + FeS \rightarrow Me\text{-}FeS$ ou $Me^{2+} + FeS_2 \rightarrow Me\text{-}FeS_2$	
29	Adsorption/coprécipitation avec $Fe(OH)_3$	$Me^{2+} + Fe(OH)_3 \rightarrow Me\text{-}Fe(OH)_3$	
30	Adsorption/coprécipitation avec MnO_2	$Me^{2+} + MnO_2 \rightarrow Me\text{-}MnO_2$	
31	Adsorption/coprécipitation avec CO_3	$Me^{2+} + CO_3 \rightarrow Me\text{-}CO_3$	
32	Adsorption avec MO	$Me^{2+} + MO \rightarrow Me\text{-}MO$	

Avec OM = $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4)_z$ et x, y et z sont les coefficients molaires des éléments C, N et P.

IV-4.1.4. Détermination des zones et des taux de réaction (R_{net})

L'identification des zones de remobilisation ou d'immobilisation des ETM dans les sédiments et la quantification des taux nets des réactions de consommation ou production impliquées dans ces processus ont été obtenues par modélisation inverse de transport-réaction des ETM dans les eaux interstitielles (Gallon et al., 2004 ; Goulet et al., 2006 ; Merritt et Amirbahman, 2006 ; Couture et al., 2010 ; Feyte et al., 2011).

L'équation de conservation de masse en une dimension d'une espèce dissoute proposée par Boudreau (1997) est :

$$\left(\frac{\partial \phi C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\phi(D_S + D_B)\frac{\partial C}{\partial x}\right) - v\frac{\partial C}{\partial x} + \phi\alpha(C_\infty - C_{pw}) + R_{net} \qquad \text{(Equation IV-5)}$$

où C est la concentration (µM) d'une espèce dissoute en fonction du temps t (s) et de la profondeur dans les sédiments x (cm, fixée à 0 à l'IES et positive en dessous), D_S ($cm^2.s^{-1}$) est le coefficient de diffusion moléculaire dans les sédiments, D_B ($cm^2.s^{-1}$) est le coefficient de biodiffusion prenant en compte les processus de bioturbation, ϕ est la porosité, v est la vitesse du flux advectif des eaux interstitielles ($cm.s^{-1}$), α (s^{-1}) est le coefficient de bioirrigation, C_∞ et C_{pw} (µM) sont les concentrations dans la colonne d'eau et dans l'eau interstitielle respectivement et R_{net} ($\mu mol.l^{-1}.s^{-1}$) correspond au bilan des réactions de production ou consommation de l'espèce considérée.

Hypothèses simplificatrices : Les profils des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles ont été modélisés en admettant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire ($\partial C/\partial t = 0$). Bien que cette hypothèse ne soit pas totalement valide dans des environnements sujets à des variations des conditions d'oxygénation, l'utilisation d'un tel modèle permet d'explorer les paramètres responsables de la remobilisation ou l'immobilisation des éléments traces (Gallon et al., 2004 ; Couture et al., 2009).

Dans ce travail, l'advection d'eau interstitielle associée à la compaction des sédiments est estimée négligeable (Nombre de Peclet, Pe < 0.1 ; Boudreau, 1997 ; le calcul de Pe est reporté dans l'annexe III-D).

D'autre part, pour le site SA les conditions anoxiques récurrentes dans les eaux de fonds empêchent la colonisation des fonds par des organismes benthiques et la bioirrigation et bioturbation sont supposées nulle (D_B et $\alpha = 0$). A partir de ces hypothèses, l'équation IV-5 peut être réécrite de la manière suivante :

$$R_{net} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\phi D_S \frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad \text{(Equation IV-6)}$$

Dans le centre de l'étang de Vaïne, les sédiments sont colonisés par les bivalves *Musculista senhousia* (530 $ind.m^{-2}$) et *Brachydontes marioni* (60 $ind.m^{-2}$) et les polychètes *Nereis succinea*

(215 ind.m^{-2}) (GIPREB, 2010). Ne disposant pas de valeurs expérimentales pour D_B et α ces paramètres ont été négligés et l'équation IV-6 a aussi été utilisée pour V-10. Cette simplification n'a pas d'influence dans le cas du paramètre D_B qui est généralement inférieur d'au moins un ordre de grandeur à D_S (Schultz, 2006). Cependant, la non prise en compte des transports par bioirrigation entraîne probablement une sous-estimation des flux et des taux de réactions.

L'équation IV-6 est résolue numériquement au moyen du code PROFILE (Berg et al., 1998) pour la détermination de R_{net} qui représente le bilan entre les réactions de production (R positif) et de consommation (R négatif) dans les eaux interstitielles de l'espèce considérée. Les valeurs de D_s sont obtenues d'après les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau libre D^0 corrigées de la salinité (Boudreau, 1997), de la température (Li et Gregory, 1974) et de la tortuosité du sédiment (Berner, 1980). Pour les espèces pour lesquelles il n'existe pas de données de D°, les valeurs pour l'ion libre sont utilisées. Dans le cas de Cr qui est majoritairement complexé à la MO (Annexe III-C), le D^0 de l'acide fulvique est utilisé (Gallon et al., 2004).

IV-4.2. Evidence de la minéralisation de la MO

La diminution des concentrations de COT, N_{tot} et probablement celle de P_{tot} dans la phase particulaire avec la profondeur (Figure 43) ainsi que la forte augmentation des concentrations de ΣCO_2, ΣNH_4, ΣPO_4 et COD avec la profondeur dans les eaux interstitielles (Figure 40) reflètent les processus de minéralisation de la matière organique au cours de son enfouissement (réactions R1 à R6 ; Tableau 14).

Dans SA-10 et SA-09, l'essentiel (80-90%) de la matière organique réactive est minéralisé dans les 2.5 premiers cm (Figure 43). Une intense minéralisation est aussi observée dans V-10 dans les premiers centimètres des sédiments. Cependant dans V-10, COT et N_{tot} sont environ 2 fois plus concentrés que dans SA et présentent des valeurs élevées autour de -10 cm suggérant des apports en MO importants et variables dans le temps dans l'étang de Vaïne (Cf Chapitre III).

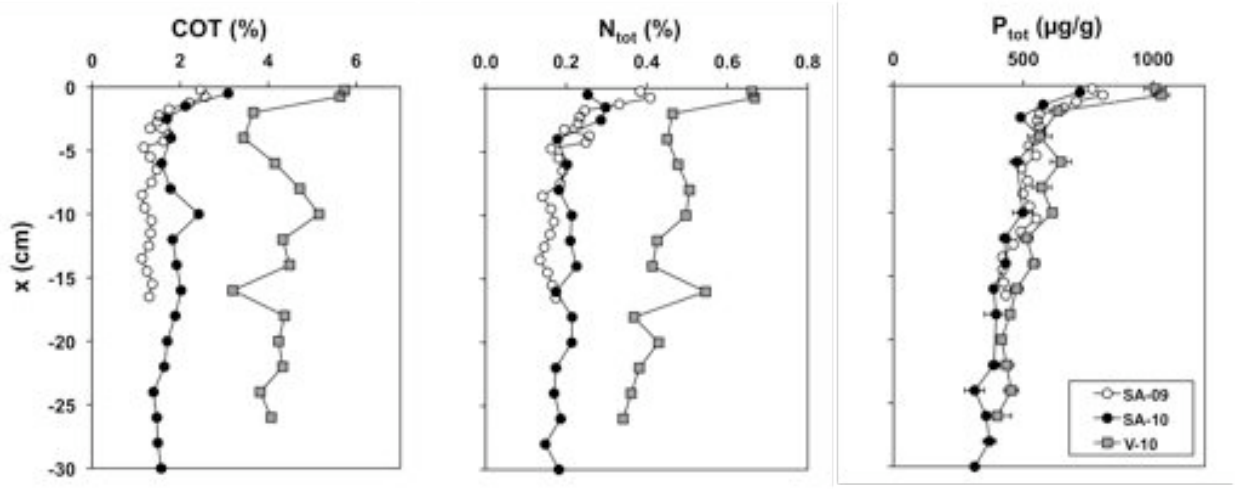


Figure 43 : profils de COT, N_{tot} et P_{tot} dans les sédiments des sites SA-09, SA-10 et V-10.

IV-4.3. Conséquences de la variation de la salinité et réactions de précipitation de carbonates

Les concentrations en Na, Ca, Mg et SO_4^{2-} diminuent sous l'IES dans les 3 sites (Figure 40). La diminution de Na qui est un élément conservatif traduit une diminution de la salinité avec la profondeur qui doit s'accompagner de celles des espèces principales de l'eau de mer : Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+. La comparaison des concentrations de Ca, Mg et SO_4^{2-} mesurées avec celles attendues d'après la salinité (calculées d'après la relation de Dittmar et les concentrations en Na) montre que leurs diminutions sous l'IES sont supérieures à celles engendrées par la seule variation de salinité (Figure 44) et suggère donc une consommation de ces éléments dans les sédiments.

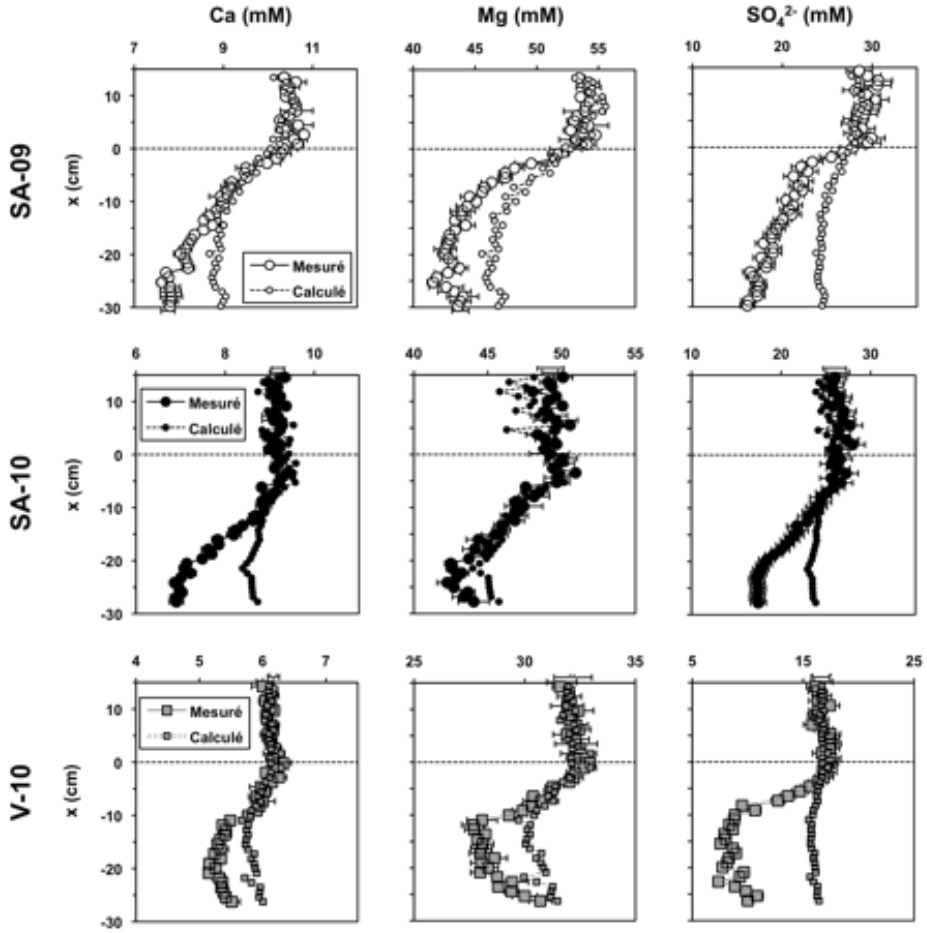


Figure 44 : Profils de concentration de Ca, Mg et SO_4 mesurées et calculées par la relation de Dittmar dans les peepers dans les sites SA-09, SA-10 et V-10. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment. L'échelle des abscisses est adaptée pour une meilleure visualisation.

Les consommations de Ca et Mg peuvent être attribuées à la précipitation sous forme de carbonates (exemple pour $CaCO_3$, R22, Tableau 14) qui présentent de nombreuses phases à saturation dans les sédiments : calcite ($CaCO_3$), aragonite ($CaCO_3$), magnésite ($MgCO_3$) dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et huntite ($CaMg_3(CO_3)_4$) (SI≥0.5, Annexe III-C). De plus, les analyses DRX montrent la présence d'une forte quantité de calcite et dans une moindre mesure d'aragonite et

de dolomite, mais ces phases ne peuvent être dissociées de celles pouvant être apportées par l'érosion du bassin versant. Bien que dans ce cas, on ne puisse pas précisément identifier la ou les phases minérales responsables de cette précipitation, les rapports des taux de consommation de Mg/Ca calculés à partir de PROFILE (3 pour SA-10, 5 pour V-10 et 13 pour SA-09, Annexe III-D) dénotent la prédominance de la précipitation de Mg par rapport à Ca et donc la précipitation préférentielle d'une forme carbonatée enrichi en Mg (ex : huntite) et/ou d'un mélange de minéraux à dominante magnésienne.

La consommation de SO_4 est localisée directement sous l'IES pour SA-09, à partir de 5 cm pour SA-10 et à partir de 7 cm dans V-10 (Annexe III-D). Cette consommation est attribuée à la réduction de SO_4 dans les sédiments et est discutée en détail par la suite.

IV-4.4. Réactions diagénétiques dans les sédiments

A partir des profils de concentrations dans les eaux interstitielles et des zones de production et de consommation identifiées par PROFILE, une représentation schématique de la distribution verticale des éléments dans les eaux interstitielles peut être proposée pour chaque site (Figure 45 pour SA-10 ; Figure 46 pour V-10 ; Figure 47 pour SA-09). Cette représentation reporte:

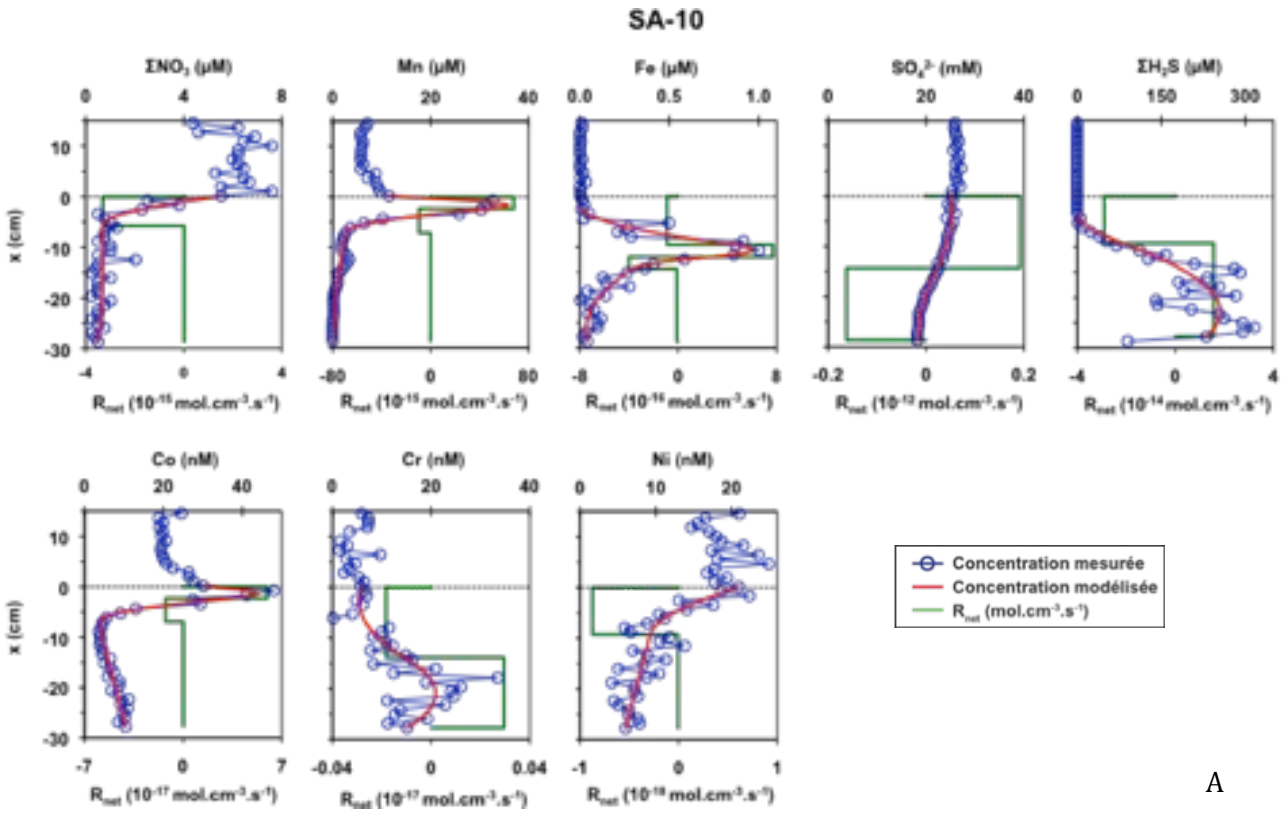
- l'évolution relative des concentrations (schématisée par la largeur des formes)
- les zones de production (rouge) et consommation (blanc),
- les réactions supposées mises en jeu (numéros de réactions dans le Tableau 14),
- les taux net de réactions intégrés sur l'épaisseur de chaque zone de réaction (R_{net} en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$),
- les flux diffusifs significatifs au niveau de l'IES ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$) et leur direction.

IV-4.4.1. Réactions diagénétiques pour le site SA-10

Pour SA-10 (Figure 45), les réactions d'oxydo-réduction sont bien identifiées verticalement et suivent la séquence théorique de consommation des oxydants proposée par Froelich et al. (1979) : consommation de O_2 (0 à -0.45 mm), ΣNO_3 (0 à -5.7 cm), MnO_2 (0 à -2.4 cm), $Fe(OH)_3$ (9.5 à 11.9 cm) et de SO_4 (14.3 à -28.6 cm).

Les profils obtenus par microélectrodes montrent que la consommation de $\mathbf{O_2}$ est complète dès les premiers 0.45 mm (Figure 39 ; Figure 45) et est associée à la respiration aérobie (R1) ainsi qu'à l'oxydation d'espèces réduites dans les eaux interstitielles (Mn, R9 ; NH_4^+ R7) et dans la phase solide (FeS, R12).

La consommation de $\mathbf{\Sigma NO_3}$ entre 0 et -5.7 cm est la résultante de sa consommation par dénitrification (R2), par oxydation de Mn (R13 entre 0 et -2.5 cm), de Fe (R14 entre -2.5 et 5.7 cm) et de FeS (R15) et de sa production par oxydation de NH_4^+ par O_2 (R7 entre 0 et -0.45 mm)



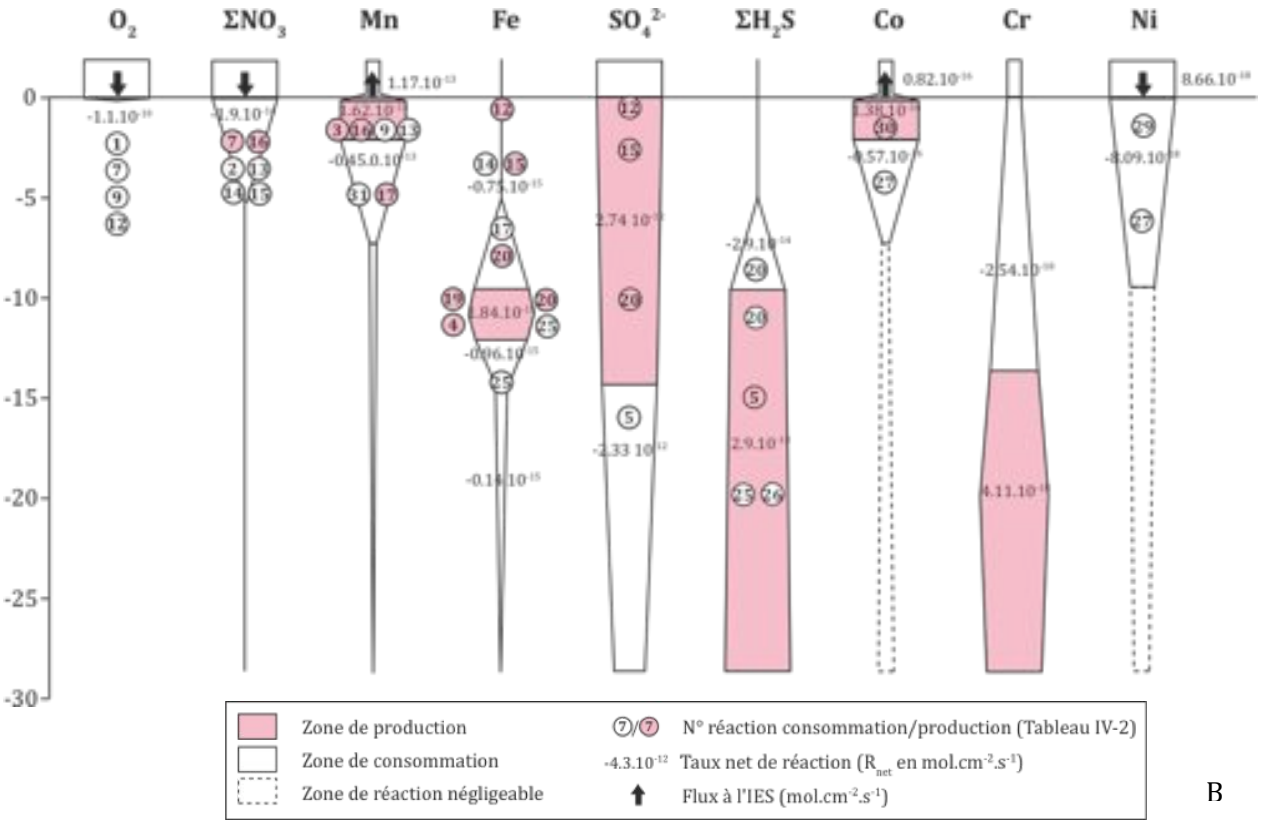


Figure 45 : A) Profils de concentration de ΣNO_3, Mn, Fe, SO_4^{2-}, ΣH_2S, Co, Cr et Ni dans les peepers pour SA-10. La modélisation des valeurs expérimentales (rouge), les zones et les taux nets de réactions (vert) obtenues au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. B) Représentation schématique des zones et taux de production/consommation des espèces en phase dissoute obtenues à partir de PROFILE. Les réactions impliquées dans ces processus sont reportées par leurs numéros présentés dans le Tableau 14 et l'épaisseur des formes est proportionnelle à la concentration de l'espèce le long du profil.

et/ou MnO_2 (R16 entre 0 et -2.5 cm). La disparition de ΣNO_3 sous -5.7 cm indique qu'en dessous les réactions de consommation dominent les réactions de production.

La production de Mn entre 0 et -2.4 cm est la résultante de la réduction de **MnO_2** par MO (R3), NH_4^+ (R16) et de son oxydation par O_2 (R9 entre 0 et -0.45 mm) et ΣNO_3 (R13). L'absence de MnO_2 réactif au niveau de l'IES (en accord avec l'absence d'enrichissement de Mn_{ASC} ; Figure 42) ainsi que les fortes concentrations de Mn dans la colonne d'eau (10 µM) indiquent que les taux de réduction de MnO_2 dominent sa cinétique d'oxydation. En effet, le taux nets de ces réactions obtenu pour cette zone (R_{net} = $1.62.10^{-13}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) peut expliquer la disparition totale du MnO_2 accumulé sous l'IES (observé dans SA-09) en 6 jours.
Le Mn produit sous l'IES diffuse en profondeur où il est complètement consommé entre -2.4 et -7.2 cm. Cette consommation ne semble pas être liée à une précipitation directe sous forme de rhodochrosite ($MnCO_3$; SI<-1) ou de sulfures (MnS ou Haurite : MnS_2 ; SI<-2) qui sont sous-saturées (Annexe III-C), mais pourrait être plutôt associée à une précipitation d'une autre forme de carbonate de Mn ou à une coprécipitation avec les carbonates (R31) comme reporté dans de nombreuses études (Pedersen et Price, 1982 ; Pingitore et al., 1983 ; Thompson et al., 1986 ; Middelburg et al., 1987 ; Mucci, 1988 ; Böttcher, 1998). Notons que dans cette zone, la probable réduction de MnO_2 par Fe^{2+} (R17) diffusant depuis le bas est possible. Plus en profondeur Mn est faiblement concentré (< 3 µM ; excepté un pic à 3.4 µM à -13 cm non modélisable par PROFILE; Figure 45) et diffuse vers le fond de la colonne sédimentaire.

Concernant Fe, la seule zone de production prédite par PROFILE est localisée entre -9.5 et -11.9 cm. Elle résulte de sa production dans les eaux interstitielles par réduction de **$Fe(OH)_3$** par MO (R4) et probablement aussi par NH_4^+ (R19) et/ou ΣH_2S (R20). La présence de fortes concentrations en ΣH_2S mesurées à cette profondeur suggère que Fe puisse être aussi consommé par précipitation sous forme de FeS (R25).
Les forts gradients de concentrations de Fe entre sa zone de remobilisation et les zones adjacentes entraîne sa diffusion vers le haut et vers la bas. Vers le haut, PROFILE prédit une forte consommation résultant de la prédominance de son oxydation par MnO_2 (R17 entre 0 et -2.5 cm) et ΣNO_3 (R14, entre 0 et -5.7 cm) par rapport à une possible production de Fe par oxydation de FeS par O_2 (R12 entre 0 et -0.4 mm) ou ΣNO_3 (R15 entre 0 et -5.7 cm). Cette consommation participe à l'accumulation de $Fe(OH)_3$ observée au niveau de l'IES dans la Figure 42 (Fe_{ASC}) en plus des apports de particules depuis la colonne d'eau. Plus en profondeur, Fe est fortement consommé entre -11.9 et -14.3 cm et plus faiblement entre -14.3 et -28.6 cm. Cette consommation est attribuée à la précipitation de sulfure de Fe (R25) en accord avec la saturation de la pyrrhotite et la troilite (0<SI<0.7) (Annexe III-C). La précipitation de Fe sous forme de pyrite n'est pas supposée se produire directement malgré la forte sursaturation

calculée (Annexe III-C). En effet, la cinétique de précipitation de pyrite est plus lente que la précipitation de monosulfures de Fe et la formation de la pyrite passe par une étape intermédiaire faisant intervenir des monosulfures de Fe (R25 + R26) (Rickard and Morse, 2005). Toutefois, cette réaction est confirmée par la présence de pyrite observée par DRX dans les sédiments.

PROFILE explique les profils de **SO_4^{2-}** par deux zones distinctes. Une consommation entre -14.3 et -28.6 cm qui est attribuée à la réduction de SO_4 et qui s'accompagne par la production d'une quantité équivalente de ΣH_2S (R5). Notons que la zone de production de ΣH_2S et de réduction de SO_4^{2-} présente un certain décalage et ceci sans doute à cause de l'incertitude sur le profil de ΣH_2S et donc de sa modélisation. D'autre part la production de ΣH_2S (R_{net} = 2.90.10^{-13} mol.cm^{-2}.s^{-1}) est inférieure d'un ordre de grandeur au taux de réduction de SO_4^{2-} (R_{net} = -2.33.10^{-12} mol.cm^{-2}.s^{-1}) ce qui est directement en accord avec la consommation de ΣH_2S par précipitation de FeS (R25) et FeS_2 (R26) identifiée précédemment.
La production de SO_4^{2-} entre 0 et -14.3 cm est associée à l'oxydation de ΣH_2S produit en profondeur et diffusant vers le haut par $Fe(OH)_3$ (R20) ainsi que par oxydation de FeS par O_2 (R12 entre 0 et -0.4 mm) et ΣNO_3 (R15 entre 0 et -5.7 cm).

L'absence de données sur les concentrations de **CH_4** ne nous permet pas de conclure quand à une éventuelle réaction de méthanisation dans les sédiments. Une telle réaction pourrait participer à la minéralisation de la MO (R6) et intervenir dans la réduction des SO_4^{2-} (R21) (Schulz, 2006).

IV-4.4.2. Réactions diagénétiques dans V-10

Dans V-10, l'identification des réactions est plus complexe que dans SA-10 et deux séquences diagénétiques successives peuvent être observées (Figure 46) :
- la première séquence se situe de part et d'autre de l'IES et fait intervenir la consommation de **ΣNO_3** (0-5 cm au dessus de l'IES) et de **MnO_2** (1-3 cm au dessus de l'IES) dans la colonne d'eau (non modélisable par PROFILE) et la réduction de **$Fe(OH)_3$** sous l'IES jusqu'à -4.2 cm. Le pic de Mn au dessus de l'IES peut être attribué à la présence d'une couche néphéloïde contenant du MnO_2 ou à un dépôt de particules de MnO_2 sur les logettes du peeper. Quoi qu'il en soit, ce pic est attribuable à la réduction de ces particules de MnO_2 réactif pour la minéralisation de la MO présente dans la couche néphéloïde ou sur les logettes du peeper (R3) et à la réduction de ΣNH_4 (R16) diffusant depuis les sédiments (Figure 40). Le pic de ΣNO_3 situé au dessus du pic de Mn est probablement associé à la réduction de ΣNH_4 par MnO_2, mais la production de ΣNO_3 au niveau du pic de Mn est probablement masquée par une réaction de dénitrification (R2) pour la minéralisation de la MO présente dans la couche néphéloïde ou sur les logettes du peeper. La

respiration oxique (R1) ainsi que l'oxydation de NH_4^+ et Mn^{2+} par O_2 (R7 et R9 respectivement) doivent aussi intervenir dans cette séquence.

La production de Fe sous l'IES peut être associée à la réduction de $Fe(OH)_3$ par la MO (R4). Une partie du Fe diffuse vers le haut où il est réoxydé sous forme de $Fe(OH)_3$ par O_2 (R10) et ΣNO_3 (R14) entrainant son accumulation au niveau de l'IES (en accord avec l'enrichissement de Fe_{ASC} au niveau de l'IES ; Figure 42). Le Fe diffusant vers le bas est consommé par oxydation par MnO_2 (R17), entrainant la production de Mn et probablement par précipitation de FeS (R25) en lien avec la présence de ΣH_2S dans les eaux interstitielles et l'accumulation de FeS dans la phase solide (Cf IV-3.2).

- la seconde séquence se produit entre -5.1 et -26.2 cm et fait intervenir les réductions de **MnO_2** (-5.1 à -7.6 cm), de **$Fe(OH)_3$** (-6.3 à -8.4 cm) et de **SO_4** (-6.6 à -26.2 cm). Le Mn produit par oxydation de la MO (R3), Fe (R17) et ΣH_2S (R18) diffuse vers le haut où il est réoxydé par O_2 (R9) ou ΣNO_3 (R13) sous l'IES (en accord avec l'accumulation de Mn_{ASC} sous l'IES ; Figure 42) et vers le bas où il est coprécipité avec les carbonates (R31). Le Fe produit par réduction de $Fe(OH)_3$ par la MO (R4) et NH_4^+ (R19) et/ou ΣH_2S (R20) diffuse vers le haut où il est réoxydé sous forme de $Fe(OH)_3$ par MnO_2 (R17) et vers le bas où il précipite sous forme de FeS (R25). Notons que la présence de ΣH_2S jusqu'à -3 cm permet d'envisager la précipitation de FeS (R25) même dans la zone ou Fe est produit. La réduction de SO_4 (R5) se produit dès -6.6 cm et se traduit par l'augmentation des concentrations en ΣH_2S.

La complexité de ces profils et la présence de ces deux séquences successives peuvent s'expliquer par la présence de deux réservoirs importants de MO dans les sédiments (Figure 43) au niveau de l'IES (COT = 6%) et à -10 cm (COT = 5%) mais aussi par la présence d'organismes benthiques pouvant mélanger les premiers centimètres des sédiments (bioturbation) et/ou modifier la distribution des espèces oxydées et réduites dissoutes à proximité de l'IES (bioirrigation).

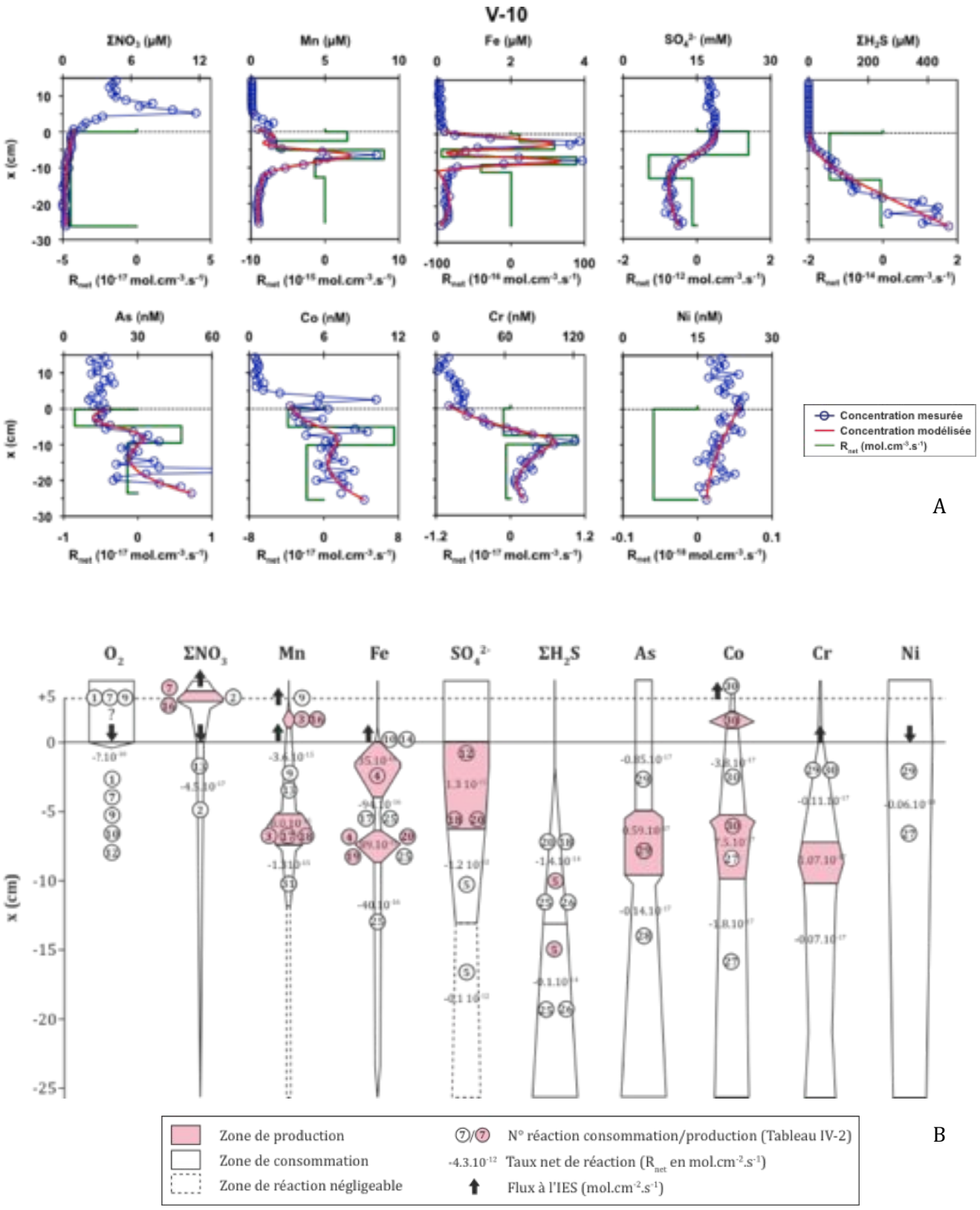


Figure 46 : A) Profils de concentration de ΣNO_3, Mn, Fe, SO_4^{2-}, ΣH_2S, As, Co, Cr et Ni dans les peepers pour V-10. La modélisation des valeurs expérimentales (rouge), les zones et les taux nets de réactions (vert) obtenues au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. B) Représentation schématique des zones et taux de production/consommation des espèces en phase dissoute obtenues à partir de PROFILE. Les réactions impliquées dans ces processus sont reportées par leurs numéros présentés dans le Tableau 14 et l'épaisseur des formes est proportionnelle à la concentration de l'espèce le long du profil.

IV-4.4.3. Réactions diagénétiques sur le site SA-09

Comparé aux sites SA-10 et V-10 qui présentent une colonne d'eau oxygénée, les réactions biogéochimiques dans SA-09 (Figure 47) diffèrent sur plusieurs points :

- l'absence de O_2 et ΣNO_3 dans le bas de la colonne d'eau et les eaux interstitielles exclut la participation des réactions R1, R2 et R7 à R15. Les oxydants disponibles pour la minéralisation de la MO sont donc uniquement MnO_2, $Fe(OH)_3$ et SO_4.

- l'absence des principaux oxydants qui constituent un piège au niveau de l'interface pour les espèces produites dans les sédiments (et permettait de relativement bien différencier verticalement les processus dans SA-10 et V-10) entraîne le recouvrement des principales réactions biogéochimiques au niveau de l'IES (Figure 47).

En effet, les réductions de **MnO_2** et **SO_4** sont visibles directement sous l'IES avec la production de Mn (R3, R16 et R18, entre 0 et -3.7 cm) et la consommation de SO_4 (R5, entre 0 et – 5.0 cm). Dans cette zone seule une très forte consommation de Fe est observée (entre 0 et -2 cm) directement attribuable à la précipitation de FeS (R25). La production de Fe associée à la réduction de **$Fe(OH)_3$** (R4, R19, R20) est visible uniquement au niveau de l'IES (un point non modélisable par PROFILE). Ceci indique qu'il y a compétition entre la réduction de $Fe(OH)_3$ et la précipitation de FeS en accord la présence de ces deux composés dans les sédiments de surface (Fe_{ASC} et $S_{ASC\text{-}norm}$ à l'IES ; Figure 42). De plus, contrairement à la séquence observée dans SA-10, le pic de Fe se trouve au dessus du pic de Mn. Ceci signifie que la cinétique de précipitation de FeS domine largement celle de réduction de $Fe(OH)_3$ et masque ainsi la production de Fe sous l'IES.

Synthèse : Dans ces derniers paragraphes nous avons mis en évidence les principales réactions diagénétiques ayant lieu dans les sédiments de la zone profonde du Grand Etang sous deux conditions d'oxygénation différentes (SA-10 et SA-09) et dans le centre de l'étang de Vaïne en conditions oxiques (V-10) ainsi que leurs localisations sous l'IES.

Il ressort que la localisation des principales réactions biogéochimiques dans les sédiments est fortement influencée par les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau. Dans le site SA, pour des conditions légèrement oxique (SA-10) les différentes réactions biogéochimiques sont bien identifiées verticalement et se distribuent dans les 30 premiers centimètres des sédiments. Pour des conditions anoxiques (SA-09), la minéralisation de la matière organique est uniquement gouvernée par la réduction de MnO_2, $Fe(OH)_3$ et SO_4 qui se regroupent dans les 3 premiers centimètres des sédiments. Cette superposition entraîne la présence de ΣH_2S au niveau de la zone de réduction de Fe et entraîne la précipitation de FeS, qui est le processus réactif qui contrôle la dynamique de Fe.

Pour V-10 qui présente une colonne d'eau bien oxygénée et des sédiments de surface colonisés par des organismes benthiques, la distribution verticale des processus est plus complexe.

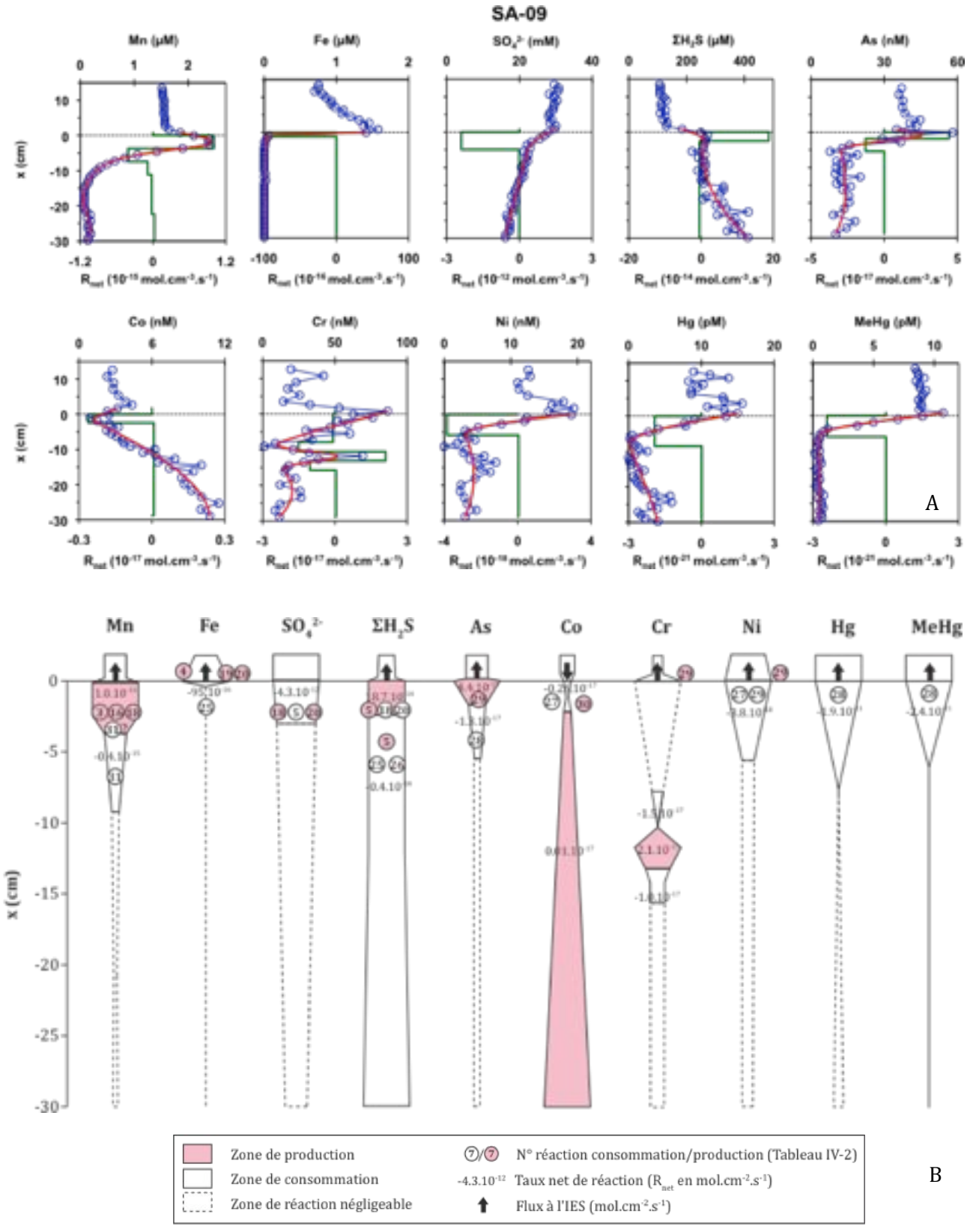


Figure 47 : A) Profils de concentration de Mn, Fe, SO_4^{2-}, ΣH_2S, As, Co, Cr, Ni, Hg et MeHg dans les peepers pour SA-09. La modélisation des valeurs expérimentales (rouge), les zones et les taux nets de réactions (vert) obtenues au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. B) Représentation schématique des zones et taux de production/consommation des espèces en phase dissoute obtenues à partir de PROFILE. Les réactions impliquées dans ces processus sont reportées par leurs numéros présentés dans le Tableau 14 et l'épaisseur des formes est proportionnelle à la concentration de l'espèce le long du profil.

IV-4.5. Comportement des éléments traces métalliques dans les sédiments

Les principales réactions responsables de la distribution des éléments traces dans les sédiments sont discutées ici pour chacun d'entre eux à partir des réactions identifiées précédemment pour les trois sites.

IV-4.5.1. As

Les profils de As dans SA-10 n'ont pas pu être modélisés du fait des fortes variations des concentrations en As et de l'absence de tendance claire (Figure 40). Cependant à partir des profils de As dans SA-09 (Figure 47) et V-10 (Figure 46), il ressort que le cycle de As dans les sédiments est très fortement couplé à celui du Fer. En effet, la remobilisation de As au niveau de l'IES dans SA-09 (R_{net} = 4.4.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}) et entre -4.8 et -9.5 cm dans V-10 (0.6.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}) coïncide avec les zones de réduction de $Fe(OH)_3$. Ceci est expliqué par une association de As avec $Fe(OH)_3$ par adsorption ou coprécipitation et par sa remobilisation lors de la réduction de $Fe(OH)_3$ (R29) comme cela a été souvent reporté (Belzile, 1988 ; Belzile et Tessier, 1990 ; Sullivan et Aller, 1996 ; Mucci et al., 2000 ; Chaillou et al., 2003 ; Mason et al., 2006 ; Couture et al., 2010). De plus, ces valeurs de R_{net} obtenues par PROFILE dans ces zones sont très similaires à celles reportées par la même méthode dans différents lacs canadiens (1.2-7.1.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1} ; Couture et al., 2010). Notons cependant que dans SA-09, la valeur du R_{net} proposée est sûrement une valeur minimale car, comme pour Fe, la production est contrôlée par un seul point au niveau de l'IES.

Dans les deux sites, l'As remobilisé dans les eaux interstitielles diffuse vers le bas où il est fortement consommé (R_{net} = -1.3.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1} pour SA-09 et -0.14.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1} pour V-10). Cette consommation ne peut pas être attribuée à la précipitation de As sous une forme minérale qui sont toutes sous saturées dans les eaux interstitielles (IS réalgar, orpiment et $Mg_3(AsO_4)_2$ <-5, Annexe III-C). En conséquence elle doit s'expliquer par l'adsorption et/ou coprécipitation de As avec FeS ou FeS_2 (R28) comme cela a été proposé dans les sédiments anoxiques (Belzile, 1988 ; Huerta Diaz et Morse, 1992 ; Huerta-Diaz et al., 1998 ; Morse et Luther, 1999 ; Mucci et al., 2000 ; Couture et al., 2010). Là encore, les R_{net} obtenus sont très similaires à ceux reportés par Couture et al. (2010) (entre -0.1.10^{-17} et -2.3.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}).

Dans V-10, As diffuse aussi vers le haut où il est fortement consommé dans les eaux interstitielles sous l'IES (R_{net} = -0.85.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}, Figure 46) par réadsorption avec les oxy-hydroxydes de Fe fortement concentrés sous l'IES (R29) (Mucci et al., 2000, Chaillou et al., 2003 ; Couture et al. 2010). Les R_{net} obtenus pour des processus de réadsorption de As sur $Fe(OH)_3$ reportés par Couture et al. (2010) sont aussi très similaires à ceux que nous avons obtenu ici (entre -0.5.10^{-17} et -5.3.10^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}).

L'association entre Fe et As est par ailleurs confirmée par la très forte similitude des profils de As_{ASC} et Fe_{ASC} au niveau de l'IES dans les 3 sites (Figure 42). Notons cependant que dans le cas

des sites SA-09 et SA-10 au niveau de l'IES ou entre -6 et -13 cm dans V-10 l'extraction d'une partie de As lors de l'extraction de FeS ne peut pas être exclue.

L'observation la plus étonnante est sans doute l'absence de remobilisation de As observable au niveau du premier pic de Fe sous l'IES dans V-10 (Figure 46). Remarquons que cette observation est aussi valable pour ΣPO_4 (Annexe III-D) qui présente un comportement géochimique similaire à As (Mucci et al., 2000) et qui n'est remobilisé qu'à partir du second pic de Fe. Le lien entre Fe, As et ΣPO_4 dans V-10 est par ailleurs confirmé par la très forte similitude de leurs profils extraits à l'ascorbate (Fe_{ASC}, As_{ASC} et P_{ASC}, Figure 42). La différence majeure entre les deux pics de Fe est que le premier se produit en présence de très fortes concentrations en $Fe(OH)_3$. L'absence de remobilisation de As et P dans cette zone laisse donc supposer que ces espèces sont associées à une phase d'oxy-hydroxydes de Fe moins réactive qui est réduite plus en profondeur en conditions plus anoxique, comme cela a été proposé dans le Fjord du Saguenay (Mucci et al., 2000). Une autre possibilité est qu'en présence de fortes concentrations en $Fe(OH)_3$, la cinétique de réadsorption de As et ΣPO_4 sur la phase particulaire domine leur cinétique de remobilisation lors de la dissolution progressive de $Fe(OH)_3$ auquel ils sont associés.

De manière générale, les processus de piégeage de As sur la phase solide domine largement dans les eaux interstitielles de l'étang de Berre avec des concentrations en As dissous <60 nM, qui sont très faibles comparées à celles de la littérature qui atteignent souvent des concentrations > 500 nM pour des concentrations en phase solide similaires (Belzile, 1988 ; Belzile et Tessier, 1990 ; Sullivan et Aller, 1996 ; Chaillou et al., 2003 ; Whitelay et Pearce, 2003).

IV-4.5.2. Co

Le comportement de Co dans les eaux interstitielles se partage en fonction de son affinité pour MnO_2 et pour ΣH_2S, à partir desquelles deux principales situations peuvent être identifiées :

1) En absence de ΣH_2S, le comportement de Co est fortement couplé à celui de Mn. En effet les zones de remobilisation de Co prédites par PROFILE correspondent exactement aux zones de réduction de MnO_2 (entre 0 et -2.3 cm dans SA-10, Figure 45, et dans la colonne d'eau entre +1 et +3 cm dans V-10, Figure 46) indiquant un fort couplage de Co avec MnO_2 par adsorption ou co-précipitation (R30). Cette affinité entre Mn et Co a été reportée dans d'autres milieux aquatiques (Shaw et al., 1990 ; Scholtz et Neumann, 2007 ; Canavan et al., 2007 ; Stockdale et al., 2010). Dans la colonne d'eau du site V-10, le Co remobilisé est immédiatement piégé (forte diminution des concentrations) en dessous et en dessus par réadsorption ou co-précipitation avec MnO_2. Dans SA-10, la très forte remobilisation de Co sous l'IES explique son appauvrissement dans le premier cm des sédiments de SA-10 (Co_{ASC}, Figure 42) et permet sa diffusion dans la colonne d'eau où il atteint avec Mn des concentrations élevées.

2) En présence de ΣH_2S, la mobilité de Co dépend de la compétition entre sa remobilisation lors de la réduction de MnO_2 (R30) et sa consommation par précipitation sous

forme de CoS (R27). En effet, en présence de ΣH_2S, Co est à l'équilibre vis-à-vis d'un monosulfure de Co (CoSβ, SI~0) (Annexe III-C). En accord avec les travaux de Huerta-Diaz et al. (1998), Achterberg et al. (1997), Morse et Luther (1999) et Canavan et al. (2007) nous supposons donc que les concentrations en Co dans les eaux interstitielles en présence de ΣH_2S sont fonction de l'équilibre avec CoS. Deux zones de réductions de MnO_2 sont identifiées en présence de ΣH_2S : entre 0 et -2.4 cm dans SA-09 (Figure 47) et entre -5 et -10 cm dans V-10 (Figure 46). Dans SA-09 cette zone correspond à une forte consommation de Co indiquant que la cinétique de précipitation de CoS domine largement la cinétique de remobilisation de Co lors de la réduction de MnO_2 (R30). Une situation intermédiaire est observée dans V-10 avec une très légère production de Co. Dans ce dernier cas, la remobilisation de Co domine mais est fortement limitée par sa reprécipitation sous forme de CoS.

Dans les 3 sites, sous les zones de réduction de MnO_2 (< -2.4 cm dans SA-09 ; < -2.3 cm dans SA-10 ; < -15 dans V-10), les profils de Co sont très similaires entre eux (superposables) et augmentent avec la profondeur. Ces augmentations pourraient être attribuées à celles des concentrations en ΣH_2S avec la profondeur, et qui, étant le principal ligand de Co en solution (100% du Co dissous sous forme de CoS ; Annexe III-C), favoriserait donc sa mise en solution depuis le réservoir de CoS particulaire.

Au final, excepté dans SA-10 sous l'IES où Co est fortement remobilisé (jusqu'à 50 nM), les processus de piégeage de Co dominent dans les eaux interstitielles de l'étang de Berre avec des concentrations en Co faibles (< 10 nM) comparées à celles reportées dans la littérature (jusqu'à 75 nM) pour des concentrations similaires dans la phase solide (Shaw et al., 1990 ; Canavan et al., 2007 ; Santos-echeandia et al., 2009).

IV-4.5.3. Cr

Le comportement de Cr diffère entre V-10 et les sites SA. Dans V-10, le profil de Cr ne peut être expliqué par les principales réactions diagénétiques identifiées dans les sédiments. Il est fortement produit dans les eaux interstitielles entre -7 et -10 cm et consommé en dessus et en dessous (Figure 46).

En phase solide, Cr est principalement associé à MO et/ou à $Fe(OH)_3$ et MnO_2 (Guo et al., 1997 ; Sholtz et Neumann, 2007 ; Beck et al., 2008) et présente très peu d'affinité pour les sulfures (Huerta-Diaz et Morse, 1992 ; Morse et Luther, 1999 ; Algeo et Maynard, 2004 ; Alvarez-Iglesia et Rubio, 2008). Dans V-10, Cr_{ASC} est fortement enrichi dans les sédiments de surface en lien avec $Fe_{ASC,}$ et Mn_{ASC} (Figure 42) indiquant une probable association avec $Fe(OH)_3$ ou MnO_2. Cependant, aucune production de Cr n'est observée lors de la réduction de $Fe(OH)_3$ et MnO_2. Les augmentations des concentrations en Cr dans les eaux interstitielles ne se produisent que plus en profondeur lorsque MnO_2 et $Fe(OH)_3$ sont faibles. De plus, le pic de Cr dans les eaux interstitielles est observé au même niveau que celui du Cr_{ASC} (Figure 42) ou Cr total (Figure 27,

Chapitre III) ce qui suppose un contrôle de sa distribution dans les eaux interstitielles par un équilibre entre phase solide et dissoute. En milieu anoxique, Cr est connu pour former de forts complexes avec la matière organique dissoute lui permettant de fortement augmenter sa mobilité dans les eaux interstitielles (Brumsack et Gieskes, 1983 ; Douglas et al., 1986 ; Masscheleyn et al. 1992 ; Guo et al., 1997 ; Beck et al., 2008). Nos calculs thermodynamiques prédisent une forte association du Cr dissous avec la matière organique sous forme de complexes avec les acides humiques (~40%) ou fulviques (~20%) (Annexe III-C). Nous proposons donc que la remobilisation de Cr en l'absence de $Fe(OH)_3$ et MnO_2 dans les sédiments de V-10 est directement dépendante de sa complexation avec la MO dissoute dans les eaux interstitielles ainsi que de la quantité de Cr disponible sur la phase solide. Le Cr remobilisé diffuse vers le haut où il est en partie piégé dans les sédiments de surface par $Fe(OH)_3$ ou MnO_2 (R29 et R30), l'autre partie diffusant vers la colonne d'eau.
Ces observations ne s'appliquent pas dans SA-09 et SA-10, probablement du fait de leurs plus faibles concentrations en Cr disponible dans la phase solide (Cr_{ASC} entre 2 et 8 fois inférieures dans SA à celles observées dans V-10 ; Figure 42) et en COD (COD plus faibles d'un facteur 3 à celles observées dans V-10 ; Figure 40).

Dans SA-09, Cr présente deux zones de production : au niveau de l'IES (non modélisable par PROFILE) et entre -10 et -13 cm (Figure 47). La première production correspond à la localisation de la réduction de $Fe(OH)_3$ indiquant donc une association de Cr avec $Fe(OH)_3$ dans les sédiments de surface de SA-09 par adsorption ou coprécipitation (R29) et sa remobilisation lors de la réduction de $Fe(OH)_3$. La deuxième zone de remobilisation ne correspond à aucun enrichissement en Cr dans la phase solide ni à la réduction d'une potentielle phase porteuse ($Fe(OH)_3$ ou MnO_2) et est donc difficilement explicable par des processus biogéochimiques simples.

Dans SA-10, les concentrations de Cr dans les eaux interstitielles sont très faibles comparées à celles mesurées dans les deux autres sites et à celles reportées dans la littérature (Brumsck et Gieskes, 1983 ; Shaw et al., 1990 ; Beck et al., 2008) indiquant que dans ces conditions pour ce site, la remobilisation de Cr est négligeable.

IV-4.5.4. Ni

Dans les trois sites Ni est consommé directement sous l'IES (Figure 45, Figure 46, Figure 47). Deux principaux mécanismes réactifs peuvent être responsables de cette consommation.
Tout d'abord, cette consommation peut être attribuée à l'adsorption/coprécipitation sur $Fe(OH)_3$ ou MnO_2 qui est un mécanisme souvent reporté dans les sédiments côtiers (Shaw et al., 1990 ; Santos-echeandia et al., 2009). Dans notre cas, il semblerait que l'association avec

$Fe(OH)_3$ (R29) soit privilégiée par rapport à MnO_2 en lien avec l'enrichissement de Ni_{ASC} dans les sédiments de surface dans les trois sites malgré l'absence de MnO_2 dans SA-10 (Figure 42), et avec la remobilisation de Ni (non modélisable par PROFILE) au niveau de l'IES dans SA-09 qui coïncide avec la zone de réduction de $Fe(OH)_3$ (Figure 47).

Ensuite en milieu sulfidique, Ni peut précipiter directement sous forme de NiS ou être adsorbé sur FeS puis incorporé dans FeS_2 (Huerta-Diaz et Morse, 1992 ; Achterberg et al., 1997 ; Huerta-Diaz et al., 1998 ; Morse et Luther, 1999 ; Canavan et al., 2007). Dans les trois sites, lorsque ΣH_2S est présent, Ni est saturé par rapport à NiSβ (0<SI<1 ; Annexe III-C) indiquant une probable précipitation de Ni directement sous forme de sulfures (R27). Cette réaction pourrait s'additionner à l'adsorption de Ni sur $Fe(OH)_3$ sous l'IES dans SA-09 en accord avec les fortes concentrations en ΣH_2S au niveau de l'IES et un taux de consommation ($-3.8.10^{-18}$ mol.cm^{-3}.s^{-1}) significativement supérieur à ceux prédits par PROFILE dans les deux autres sites ($-0.9.10^{-18}$ mol.cm^{-3}.s^{-1} dans SA-10 et $-0.06.10^{-18}$ mol.cm^{-3}.s^{-1} dans V-10). Dans SA-10 et V-10, l'absence de remobilisation de Ni lors de la réduction de $Fe(OH)_3$, indique que la précipitation de NiS pourrait dominer cinétiquement la réaction de remobilisation de Ni. Dans ce cas, la spéciation de Ni dans la phase solide évoluerait au cours de son enfouissement, passant d'une forme adsorbée sur $Fe(OH)_3$ à une forme associée aux sulfures, sans être significativement remobilisé dans les eaux interstitielles.

Ces mécanismes de piégeage dominent largement dans l'étang de Berre où les concentrations en Ni dans les eaux interstitielles (<20 µM) sont très largement inférieures à celles reportées dans d'autres milieux côtiers (souvent > 100 nM) présentant des concentrations similaires dans la phase solide (Shaw et al., 1990 ; Santos-echeandia et al., 2010 ; Canavan et al., 2007).

IV-4.5.5. Hg_{tot} et MeHg

Les concentrations de Hg_{tot} et MeHg ont été mesurées uniquement dans SA-09 et les profils modélisés dans la Figure 47 correspondent à la moyenne des 3 réplicats. Le MeHg dans la colonne d'eau et les 5 premiers centimètres des sédiments constitue la principale forme de Hg (73±22% ; gamme 32-108%) ce qui explique la très forte similitude entre les profils de Hg et MeHg. Ces proportions correspondent à la gamme élevées des valeurs reportées dans littérature (Ullrich et al., 2001; Choe et al., 2004; Hines et al., 2004 ; Hammerschmidt et al., 2004 ; Merrit et Amirbahman, 2007 ; Canario et al., 2008) et indique un fort taux de méthylation dans les sédiments de l'étang de Berre.

La méthylation de Hg est associée à l'activité des bactéries sulfato-réductrice et/ou ferro-réductrices lors des réactions diagénétiques dans les sédiments anoxiques (Compeau et Bartha, 1985 ; Gilmour et al., 1992 ; King et al., 1999 ; Covelli et al., 1999 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004; Hines et al., 2004 ; Goulet et al., 2007). Cependant, en présence de fortes concentrations en ΣH_2S (>100µM), la méthylation de Hg peut être inhibée en lien avec la diminution de la

biodisponibilité de Hg inorganique qui se produit lors du changement de spéciation de HgS directement disponible pour la méthylation, vers une forme complexée avec des polysulfures moins biodisponible (Benoit et al., 1999). Dans SA-09, les concentrations en ΣH_2S sont > 100 µM et la spéciation de Hg inorganique dissous est dominée par la forme $HgHS_2^-$ (>80% de Hg inorganique), la forme HgS représentant moins de 20% du Hg inorganique (Annexe III-C). Malgré les faibles proportions en HgS dissous et les fortes concentrations en ΣH_2S, les proportions en MeHg indiquent que les processus de méthylation sont très importants dans la colonne d'eau et les premiers centimètres des sédiments de l'étang de Berre.

Généralement, les concentrations en Hg_{tot} et MeHg augmentent dans les eaux interstitielles en lien avec la remobilisation de Hg et la production de MeHg lors de minéralisation de la matière organique et la réduction de $Fe(OH)_3$ et de SO_4^{2-} (ex : Goulet et al., 2007; Hollweg et al., 2009). Cependant ces augmentations correspondent à des systèmes présentant des concentrations en sulfures faibles dans les eaux interstitielles (<10 µM). Dans SA-09, Hg et MeHg sont fortement consommés directement sous l'IES malgré l'intense minéralisation de la MO et les réductions de $Fe(OH)_3$ et SO_4^{2-}, et ces consommations peuvent être expliquées par la présence de fortes concentrations en ΣH_2S. Le processus responsable de la consommation de Hg ne peut être attribué à la précipitation de métacinnabar ou cinnabar qui sont largement sous saturés (SI < -2 ; Annexe III-C), mais plutôt à une adsorption/co-précipitation de Hg avec FeS et ou FeS_2 qui est le processus privilégié dans les sédiments anoxiques en milieu marin (Morse et Luther, 1999 ; Merrit et Amirbahman, 2007), et/ou à l'adsorption de MeHg sur FeS (Miller et al., 2006 ; Hollweg et al., 2009). Dans notre cas, la deuxième réaction (R28) est privilégiée du fait de la forte prédominance de MeHg dans la spéciation de Hg_{tot} dissous, indiquant un fort contrôle de la dynamique de Hg_{tot} par MeHg. Ceci pourrait être par ailleurs conforté par le fort enrichissement de MeHg dans la phase solide au niveau de l'IES (Figure 48) bien que dans cet enrichissement pourrait aussi être lié au dépôt de MeHg particulaire à l'IES. Le taux d'adsorption de MeHg sur FeS obtenus par PROFILE ($R_{net\text{-}MeHg}$ = $-2.4.10^{-21}$ $mol.cm^{-3}.s^{-1}$) est très similaires aux taux d'adsorption de Hg_{tot} sur FeS obtenus par Merrit et Amirbahman (2007) dans l'estuaire de la rivière Penobscot, USA (entre $-7.5.10^{-21}$ et -14.10^{-21} $mol.cm^{-3}.s^{-1}$), bien que dans leur étude les profils de MeHg n'aient pas été modélisés.

Ainsi, si les fortes concentrations en ΣH_2S ne semblent pas constituer une limite à la méthylation de Hg dans les sédiments de surface de l'étang de Berre, elles permettent néanmoins l'immobilisation de Hg et MeHg dans les sédiments de surface. Cette hypothèse de piégeage est corroborée par les faibles concentrations en Hg et MeHg dissoutes comparativement à celles reportées dans de nombreux autres environnements aquatiques (Gagnon et al., 1996 ; Gilmour et al., 1998 ; Benoit et al., 1999 ; Choe et al., 2004 ; Hines et al., 2004 ; Goulet et al., 2007).

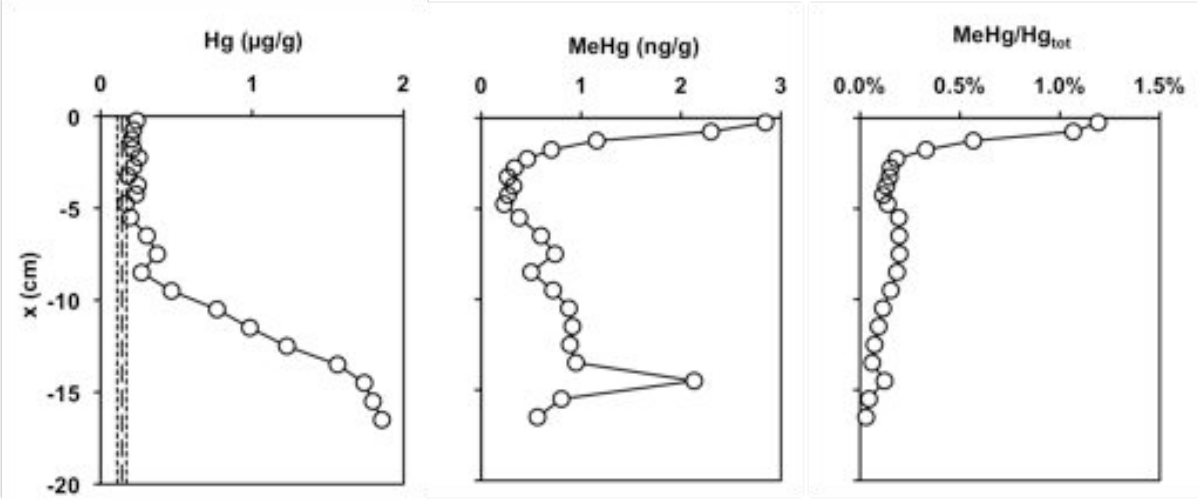


Figure 48 : profils de Hg_{tot}, MeHg et du rapport $MeHg/Hg_{tot}$ dans les sédiments de SA-09

IV-4.6. Flux à l'IES

La migration d'espèces dissoutes entre les sédiments et la colonne d'eau est principalement contrôlée par des processus diffusifs dont l'intensité et le sens sont gouvernés par le gradient de concentrations entre les eaux interstitielles et la colonne d'eau (Schulz, 2006). Notons cependant que l'intensité de ces flux peut aussi être fortement influencée par la présence d'organismes benthiques.

Dans ce travail, seuls les flux diffusifs sont considérés. Ils sont obtenus à partir des gradients de concentrations des espèces dissoutes sous l'IES modélisés par PROFILE. Cependant, avant de discuter ces flux, plusieurs limites doivent être soulignées dans cette méthode :

- lorsque qu'une espèce est fortement produite au niveau de l'IES (pic au niveau de l'IES), les gradients de concentrations sous l'IES indiquent des flux entrants dans les sédiments. Ces flux caractérisent une effective migration de l'espèce dissoute depuis sa zone de production à l'IES vers les sédiments mais n'est en aucun cas représentative d'une migration de l'espèce depuis la colonne d'eau. Dans ce cas, les sédiments constituent aussi une source pour la colonne d'eau bien qu'on ne puisse pas quantifier ce flux par cette méthode. Cette situation se rencontre pour Fe, Cr, Ni, (As), Hg et MeHg dans SA-09 en lien avec leur production à l'IES lors de la dissolution de $Fe(OH)_3$ (Figure 47).

- inversement, lorsqu'une espèce dissoute est fortement consommée au niveau de l'IES (concentrations proche de 0 à l'IES), les gradients de concentrations sous l'IES indiquent des flux sortant, mais qui ne se traduisent pas par un export effectif vers la colonne d'eau. Cette situation se rencontre par exemple dans le cas de Fe dans V-10 qui est accumulé à l'IES par précipitation de $Fe(OH)_3$ et présentent des concentrations nulles dans la colonne d'eau (Figure 46).

- Les réactions se produisant au dessus de l'IES, pouvant modifier sensiblement les flux entre la colonne d'eau et les sédiments ne sont pas considérées par cette méthode. Par exemple dans V-10, le profil de concentrations de ΣNO_3 sous l'IES indique une migration depuis la

colonne d'eau vers les sédiments alors que la forte production observée quelques centimètres au dessus de l'IES traduit au final un apport de ΣNO_3 dans la colonne d'eau (Figure 46).

- enfin, lorsque les concentrations d'une espèce dissoute sont variables au niveau de l'IES, des flux sensiblement différents peuvent être obtenus selon les points choisis pour le calcul du flux (ex : As dans V-10, Figure 46).

Ces limites montrent donc l'importance de connaître les profils des éléments dans le bas de la colonne d'eau (accessible par la technique des peepers) dans l'interprétation des flux à l'IES. Ainsi, à partir des gradients de concentrations observés au niveau de l'IES, des éventuelles réactions s'y produisant et des gradients de concentrations dans le bas de la colonne d'eau (technique des peepers pour SA-09, SA-10 et V-10, Figure 45, Figure 46 et Figure 47, et de SUSANE dans SA-09, Figure 51) le sens des flux à l'IES sont reportés dans le Tableau 15. Lorsque des flux diffusifs significatifs sont obtenus par PROFILE, ils y sont reportés en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$. Les flux positifs indiquent des flux entrants dans la colonne d'eau (sortants des sédiments), les négatifs des flux sortants de la colonne d'eau (entrants dans les sédiments).

Tableau 15 : Sens des flux à l'IES dans SA-09, SA-10 et V-10. Les flux diffusifs ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$) significatifs ayant pu être quantifiés à partir des gradients de concentrations modélisés sous l'IES par PROFILE sont reportés. Un flux négatif indique un flux depuis la colonne d'eau vers les sédiments, un flux positif indique un flux depuis les sédiments vers la colonne d'eau.

	SA-09	SA-10	V-10
O_2		⇓ ($-8.7.10^{-11}$)	⇓ ($-3.2.10^{-11}$)
NO_3^-		⇓ ($-1.89.10^{-14}$)	⇑
$\sum NH_4^+$	⇑ ($6.9.10^{-13}$)	~0	⇑ ($6.2.10^{-13}$)
$\sum PO_4$	⇑ ($2.3.10^{-14}$)	~0	⇑ ($0.1.10^{-14}$)
$\sum H_2S$	⇑ ($4.5.10^{-13}$)	~0	0
Fe	⇑	~0	⇑ ($0.56.10^{-14}$)
Mn	⇑ ($0.02.10^{-13}$)	⇑ ($1.17.10^{-13}$)	⇑
As	⇑ ($>3.5.10^{-17}$)	~0	~0
Co	⇓ ($-0.41.10^{-17}$)	⇑ ($8.20.10^{-17}$)	⇑
Cr	⇑	~0	⇑ ($1.1.10^{-17}$)
Ni	⇑	⇓ ($-8.7.10^{-18}$)	⇓ ($-1.7.10^{-18}$)
Hg	⇑	n.d.	n.d.
MeHg	⇑	n.d.	n.d.

IV-4.6.1. Oxygène

La modélisation des profils d'O_2 dissous (Figure 39) par PROFILE dans les sédiments indiquent que les sédiments constituent un puits important pour O_2 dans V-10 (J_{O2} = $-3.2.10^{-11}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) et SA-10 (J_{O2} = $-8.7.10^{-11}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) (Tableau 15). Ces flux sont typiques de ceux mesurés en milieux côtiers eutrophes (ex : lagune de Thau : 2.2-6.7.10^{-11} $mol.cm^{-2}.s^{-1}$, Dedieu et al., 2007). Notons cependant que les flux d'O_2 dans V-10 sont surement une estimation minimale de la consommation totale de O_2 par les sédiments du fait de l'activité macrobenthique.

Une estimation du temps nécessaire pour atteindre des conditions anoxiques à partir des conditions observées dans le site SA-10 peut être réalisée. En supposant le flux de O_2 calculé pour ce site constant et l'absence de réapprovisionnement de O_2 depuis l'atmosphère, le temps nécessaire pour consommer les quantités d'O_2 contenues dans les 2 derniers mètres de la colonne d'eau sont de 3.3 j. Ceci montre l'importance de la consommation de O_2 par les sédiments sur SA, en accord avec les résultats antérieurs (situation anoxique atteinte en ~24h après un brassage complet de la colonne d'eau ; Nerini et al., 2001) et donc l'importance du brassage de la colonne d'eau sur le maintien des conditions oxiques.

IV-4.6.2. ΣH_2S, NH_4^+, ΣPO_4 et ΣNO_3

Dans V-10, la forte production de ΣNO_3 observée à quelques centimètres au dessus de l'IES (Figure 46), en lien avec la réaction de nitrification identifiée précédemment, traduit un apport de ΣNO_3 pour la colonne d'eau (non quantifiable par PROFILE). Un flux depuis la colonne d'eau est cependant observé dans SA-10 ($-1.89.10^{-14}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}) en lien avec sa consommation dans les sédiments (Tableau 15). Ces observations sont en accord les mécanismes de consommation/production de ΣNO_3 qui se traduisent généralement par une production de ΣNO_3 par les sédiments en conditions oxiques et une consommation en conditions moins oxygénée (Belias et al., 2007 ; Middelburg et al., 2009 ; Emili et al., 2010). Dans SA-09, l'absence de ΣNO_3 traduit que cette espèce a déjà été complètement consommée en accord avec le caractère anoxique de ce site. En supposant le flux de consommation de ΣNO_3 par les sédiments dans SA-10, il faudrait 2 ans pour consommer les quantités de ΣNO_3 contenues dans les 2 derniers mètres de la colonne d'eau dans SA-10. Ce temps est bien supérieur à celui obtenu pour la disparition ΣNO_3 de SA-09 (quelques jours depuis le dernier brassage de la colonne d'eau) et souligne l'importance d'autres processus biogéochimiques dans la consommation de ΣNO_3 lorsque l'O_2 devient limitant (ex : réduction par Fe^{2+}, Mn^{2+} et ΣH_2S).

En conditions anoxiques (SA-09) les sédiments constituent une source de ΣH_2S, NH_4^+ et ΣPO_4 pour la colonne d'eau (Tableau 15). Le caractère anoxique permet par ailleurs de maintenir leurs concentrations élevées dans la colonne d'eau. Ces observations sont similaires à celles effectuées en conditions hypoxiques/anoxiques dans des différents systèmes côtiers pour ΣPO_4 (Kemp et al., 2005 ; Belias et al., 2007 ; Mort et al., 2010), NH_4^+(Kemp et al., 2005 ; McCarthy et al., 2008) ou ΣH_2S (Kristiansen et al., 2002 ; Emili et al., 2010).

En conditions oxiques (SA-10 et V-10) les flux de ΣH_2S sont nuls en lien avec sa complète oxydation dans les premiers cm des sédiments (par $Fe(OH)_3$, MnO_2, ΣNO_3 et/ou O_2). Dans V-10 des flux positifs de NH_4^+ et ΣPO_4 sont aussi observés en lien avec leur intense production dans les sédiments (Figure 46). Leurs flux sont cependant très fortement réduits par l'oxydation de NH_4^+ (R7, R16, R19) et l'accumulation de ΣPO_4 dans les sédiments de surface par adsorption/coprécipitation avec $Fe(OH)_3$ (R29) (Anshultz et al., 1998 ; Belias et al., 2007 ; Mort

et al., 2010). Dans SA-10, ces processus d'adsorption et d'oxydation permettent l'élimination des flux de ΣPO_4 et NH_4^+ vers la colonne d'eau.

A partir des flux sortants de ΣPO_4 et NH_4^+ observés en conditions anoxiques dans SA-09, une extrapolation des apports de ces éléments dans la zone profonde de l'étang de Berre peut être tentée afin d'obtenir un ordre de grandeur de leurs apports à l'échelle de l'étang. En supposant que 40% de la surface de l'étang (60 km^2) soit soumise à des conditions anoxiques similaires pendant 35% de l'année (~4 mois) et que les flux mesurés dans SA-09 soient constants sur l'ensemble de la zone pendant cette période, on obtient des apport de 60.1 t de N_{tot} et de 4.4 t de P_{tot}. Ces apports importants restent cependant négligeables (< 2%) par rapport aux apports annuels dans l'étang par les rivières, le canal hydroélectrique, l'atmosphère et le chenal de Caronte estimés par Gouze et al., 2008 (2000 et 400 t/an pour N_{tot} et P_{tot} respectivement).

IV-4.6.3. Flux des ETM à l'interface eau/sédiment

Les flux d'ETM à l'IES sont fortement dépendants de la localisation des réactions diagénétiques induisant leur remobilisation par rapport à l'IES. Ces réactions identifiées précédemment, sont principalement la dissolution de $Fe(OH)_3$ pour As, Cr, Ni et Hg et de MnO_2 pour Co.

Flux de As, Cr, Ni, Hg et Fe : La réduction de $Fe(OH)_3$ au niveau de l'IES dans SA-09, génère un flux sortant non quantifiable de Fe et des différentes espèces qui y sont associés (As, Cr, Ni, Hg et MeHg) vers la colonne d'eau (Tableau 15 ; Figure 47). Notons que parmi ces espèces, le flux de MeHg depuis les sédiments vers la colonne d'eau peut aussi être en partie dû à sa production par méthylation dans les sédiments de surface et/ou la colonne d'eau (Mason et al., 1999 ; Montperrus et al., 2007). Parmi ces éléments, seule la remobilisation de As a pu être en partie modélisée par PROFILE (Figure 47) et permet d'obtenir une estimation minimale de ce flux (>$3.5.10^{-17}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$, Tableau 15). Ce flux est de plusieurs ordres de grandeur inférieur au flux d'As calculé par Chaillou et al. (2003) dans la baie de Biscay, probablement en lien avec le fort piégeage de As par adsorption dans sur FeS/FeS_2 dans l'étang de Berre. Le rapport entre ce flux et la quantité de As remobilisée à l'IES, indique qu'au moins 40% d'As remobilisé est exporté vers la colonne d'eau. Les 60% restants sont piégés par adsorption sur FeS/FeS_2 plus en profondeur et ne sont donc pas remobilisables dans ces conditions. Le flux d'As vers la colonne d'eau n'est cependant pas complètement négligeable puisqu'il constitue ~10% des apports totaux de As se déposant dans les sédiments (estimé d'après les concentrations de As dans les sédiments de surface, un taux de sédimentation entre 0.28 $cm.a^{-1}$ et la densité sèche de sédiment dans les sédiments de surface). Ceci indique clairement que dans ces conditions, une proportion de l'As apportée dans l'étang n'est pas piégée au cours de l'enfouissement des sédiments ce qui

peut perturber la reconstruction historique de cet élément à partir de carottage (Couture et al., 2008).

Dans SA-10 et V-10, la présence d'O_2 dans la colonne d'eau entraîne la localisation de la zone de réduction de $Fe(OH)_3$ plus en profondeur dans les sédiments (respectivement entre -9 et -13 cm et entre 0 et -4 cm) comparé à SA-09 (Figure 45 ; Figure 46). Le Fe remobilisé diffusant vers le haut est totalement (SA-10) ou essentiellement (V-10) reprécipité sous forme de $Fe(OH)_3$ dans les niveaux de surface, ce qui empêche (SA-10) ou limite fortement (V-10) sa diffusion vers la colonne d'eau (Tableau 15). La forte présence de $Fe(OH)_3$ dans les sédiments de surface pour lesquels As, Cr et Ni ont une forte affinité entraine leur piégeage dans les sédiments de surface. Pour As (V-10) et Cr (SA-10) qui sont aussi faiblement concentrés dans la colonne d'eau que dans les eaux interstitielles (<15 nM) aucun flux diffusif n'est identifié. Par contre, dans le cas de Ni qui présente des concentrations dans la colonne d'eau significativement supérieures à celles des eaux interstitielles, un flux diffusif vers les sédiments est généré (entre $-1.7.10^{-18}$ et $-8.7.10^{-18}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$, Tableau 15). Ces observations se démarquent fortement de ce qui est couramment observé en milieu côtier (Westerlund et al. 1986 ; Ciceri et al., 1992 ; Cheevaporn et al., 1995 ; Warnken et al., 2001 ; Santos-Echeandia et al., 2010) où des exports de Ni depuis les sédiments vers la colonne d'eau sont généralement reportés. Les résultats obtenus dans SA-10 et V-10 mettent en évidence l'importance des processus de piégeage de Ni dans les sédiments de l'étang de Berre.

Le cas de Cr dans le site V-10 est différent. En effet, malgré la très forte présence de $Fe(OH)_3$ dans les sédiments de surface, les fortes teneurs en ligands organiques dissous favorisent la remobilisation de Cr dans les eaux interstitielles et sa diffusion vers la colonne d'eau ($1.1.10^{-17}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$; Tableau 15). Ce flux est dans la gamme de ceux reportés pour différents environnements aquatiques (Cheevaporn et al., 1995 ; Blasco et al., 2000). La principale source de Cr dans les sédiments est la zone fortement enrichie vers -10 cm qui correspond au Cr rejeté dans l'étang dans les années 60-70 (Cf Chapitre II). Sur la totalité du Cr remobilisé dans cette zone, 41% sont exportés vers la colonne d'eau, 27% sont piégés plus en profondeur et 32% sont piégés sous l'IES. Ce flux reste cependant très faible (<1%) comparé au taux d'accumulation de Cr dans les sédiments indiquant que la quasi-totalité du Cr apporté est stocké dans les sédiments. De plus, ce flux est très faible comparé au stock de Cr_{ASC} disponible à -10 cm puisque, pour des flux supposés constant, il faudrait plus de 200 ans pour éliminer ce stock. Bien qu'au cours du temps ce stock va progressivement être enfouis dans les sédiments, ceci signifie que pour des conditions similaires, même si les apports en Cr s'arrêtaient aujourd'hui, les flux diffusifs de Cr continueront probablement pendant plusieurs décennies.

Flux de Co et Mn : La réduction de MnO_2 dans les sédiments de surface entraine dans les 3 sites un flux sortant de Mn vers la colonne d'eau (Tableau 15). Notons cependant que ce flux est pratiquement 100 fois plus important dans SA-10 que dans SA-09 (non quantifiable dans V-10) bien qu'il soit probablement une valeur minimale étant donnée la très forte pente du pic de Mn sous l'IES et la résolution limitée du peeper (gradient gouverné par 2 points sous l'IES, Figure 45). La différence de flux entre ces deux sites est associée à l'importante réduction de MnO_2 dans SA-10 qui est 70 fois plus forte que dans SA-09. Dans SA-10, 70% du Mn produit est exporté dans la colonne d'eau contre 46 % dans SA-09.

En milieu oxique, Co est essentiellement associé à MnO_2. Dans SA-10 et V-10 des flux sortant de Co sont aussi observés en lien avec sa remobilisation lors de la dissolution de MnO_2 (Tableau 15). Le flux quantifié dans SA-10 ($8.2.10^{-17}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$) est dans la gamme de ceux reportés pour Co dans divers milieux côtiers (Ciceri et al., 1992 ; Point et al., 2007 ; Santos-echeandia et al., 2010) et est associé à l'export de 60% du Co remobilisé sous l'IES. De plus, ce flux est relativement important puisqu'il représente entre 10 et 30% du Co total apporté dans les sédiments.

En conditions anoxiques pour SA-09, malgré la dissolution de MnO_2 sous l'IES, le flux de Co s'effectue depuis la colonne d'eau vers les sédiments (Tableau 15) en lien avec la présence de ΣH_2S et la précipitation de CoS.

Synthèse : Les flux à l'IES sont contrôlés par 2 principaux mécanismes au niveau des sédiments de surface : les réactions de précipitation/dissolution de $Fe(OH)_3$ et de MnO_2 et les réactions de précipitation/dissolution de FeS. En jouant sur ces réactions, l'oxygénation de la colonne d'eau influence ces flux de plusieurs manières :

(i) en jouant sur la localisation des zones de réduction de $Fe(OH)_3$ et MnO_2. Plus les concentrations en O_2 sont importantes dans la colonne d'eau, plus ces réactions se produisent en profondeur dans les sédiments, plus la distance à parcourir pour les ETM est importante pour accéder à l'IES et plus les ΣH_2S sont concentrés.

(ii) en jouant sur l'épaisseur de la zone de précipitation de $Fe(OH)_3$ et MnO_2 dans les sédiments de surface. Plus les concentrations en O_2 sont importantes dans la colonne d'eau et plus l'accumulation de MnO_2 et $Fe(OH)_3$ est importante dans les sédiments de surface favorisant le piégeage des ETM et limitant leur diffusion à l'IES.

(iii) en absence d'O_2 dans la colonne d'eau, les réactions de réduction de $Fe(OH)_3$, MnO_2 et de SO_4 se regroupent au niveau de l'IES et entrainent la libération de Fe, Mn et des ETM associés (As, Cr, Ni et probablement Hg), mais aussi la production de ΣH_2S au niveau de l'IES qui permet l'immobilisation des ETM par précipitation directe (Co ou Ni) ou leurs adsorptions sur FeS/FeS_2 (As, Co, Ni, MeHg) limitant en partie leur libération dans la colonne d'eau. L'absence d'O_2 favorise aussi la diffusion d'espèces comme ΣH_2S ou NH_4^+ qui ne sont pas réoxydées, ainsi

que la diffusion de ΣPO_4 du fait de l'absence d'une importante zone de $Fe(OH)_3$ où il pourrait être piégé.

En présence de fortes concentrations de ligands organiques (V-10), le comportement du Cr apparait moins dépendant des réactions diagénétiques et des concentrations en O_2 dans la colonne d'eau. Il est remobilisé dans les eaux interstitielles au niveau où il est présent en fortes quantités dans la phase solide et diffuse vers des zones où il est moins concentré. Si une partie de Cr remobilisé est réassociée à la phase solide dans les sédiments de surface, une forte proportion (41%) du Cr diffuse dans la colonne d'eau.

IV-4.7. Influence d'une réoxygénation dans la zone profonde de l'étang de Berre

Les conditions hypoxiques/anoxiques dans la zone profonde de l'étang de Berre étaient quasi-permanentes entre 1966 et les années 2000 (Nerini et al., 2001 ; Gouze, 2008) et largement dominantes jusqu'en 2005 (GIPREB, 2006 ; Nerini, 2011). Elles tendent peu à peu a décroitre en lien avec les mesures prises sur les rejets hydroélectriques. En 2009, elles correspondent à 35% du temps (EDF, communication personnelle ; Nerini, 2011) (Chapitre I). Dans le futur il est possible que ces rejets soient arrêtés ce qui favorisera une déstratification de la colonne d'eau et une probable réoxygénation des fonds.

Les parties précédentes ont permis d'identifier les principales réactions qui contrôlent la mobilité des ETM dans les sédiments ainsi que la forte influence des conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau sur l'intensité et le sens des flux à l'IES. L'objectif de cette dernière partie est de prédire quelle sera l'influence d'une réoxygénation sur les ETM présents dans les sédiments dans la zone profonde de l'étang de Berre.

Cette discussion se base principalement sur :

- les différences observées entre SA-09 et SA-10 présentant deux situations très contrastées du même site : une situation anoxique (SA-09) et une situation oxique (SA-10) (Figure 45 ; Figure 47 ; Tableau 15).

- Des expérimentations sur des carottes ex situ avec différentes conditions d'oxygénation (microélectrodes, Figure 49 ; incubation de carottes, Figure 50). Seuls les majeurs seront discutés sur les incubations de carottes, les échantillons pour les ETM n'ayant pas à ce jour été analysés.

- les profils d'espèces dissoutes dans le bas de la colonne d'eau obtenus par SUSANE à deux reprises au niveau du site SA : en juillet 2009 (conditions suboxique O_2 = 7%) et août 2009 (conditions anoxiques, correspondant au site SA-09) (Figure 51).

IV-4.7.1. Oxygénation des sédiments

La réoxygénation des fonds de la colonne d'eau aura pour première conséquence la pénétration d'O_2 dans les sédiments. Les profils d'O_2 réalisés par microélectrodes pour différentes conditions d'oxygénation dans la colonne d'eau dans des carottes de sédiments du site SA (Figure 49) mettent en avant plusieurs informations :

- plus les concentrations en O_2 dans la colonne d'eau sont importantes, plus les flux de consommation sont forts et plus la profondeur de pénétration dans le sédiment est importante. Les profils réalisés en 2010 et interprétés par PROFILE montrent que les flux d'O_2 passent de -3.2±0.3 $.10^{-10}$ mol.cm^{-2}.s^{-1} pour une colonne d'eau à 18% de saturation d'O_2, à -4.3±0.7.10^{-10} mol.cm^{-2}.s^{-1} pour une colonne d'eau à 43% de saturation et à -7.1±1.4.10^{-10} mol.cm^{-2}.s^{-1} pour une colonne d'eau à 100% de saturation (Tableau 16). Pour ces mêmes conditions, les profondeurs de pénétration augmentent respectivement de 0.30, 0.60 à 0.85 mm.

- après plus de 24h de saturation d'oxygène dans l'eau surnageante, on observe une diminution des flux d'O_2 de près de 50% (de -5.3 ± 0.7 $.10^{-10}$ mol.cm^{-2}.s^{-1} après 2-5 h à -2.7 ± 0.7 $.10^{-10}$ mol.cm^{-2}.s^{-1} après 24h) ainsi que l'augmentation de la profondeur de pénétration de O_2 (passant de 0.9 à 2 mm ; Tableau 16).

La profondeur de pénétration d'O_2 dans les sédiments est dépendante de l'équilibre dynamique qui s'établit entre les flux entrants dans les sédiments et ses taux de consommation. L'apparition de fortes concentrations d'O_2 dans un système initialement anoxique (SA-09) ou légèrement oxique (SA-10) va servir dans un premier temps à l'oxydation des espèces réduites dans les sédiments (ex : FeS, Mn^{2+}, ΣH_2S). Ces réactions d'oxydation sont supposées à l'origine de la faible pénétration de O_2 et des forts flux observés après 3-5h de réoxygénation du site SA-09 (Tableau 16). Au fur et à mesure que ces espèces sont oxydées, l'équilibre se déplace progressivement plus en profondeur et l'oxygène peut pénétrer plus en profondeur comme nous pouvons l'observer après 24h d'oxygénation dans SA-09. Les profils de ΣH_2S obtenus par microélectrodes montrent clairement cette oxydation progressive des espèces réduites, avec l'enfouissement de ΣH_2S au cours du temps de réoxygénation, qui se retrouvent après 3-5h d'oxygénation à partir de 0.2 cm et après 24h d'oxygénation à plus de 0.7 cm (Figure 49). De plus, la séparation de plusieurs mm entre les profils d'O_2 et de ΣH_2S indique que l'oxydation de ΣH_2S par O_2 n'est pas directe mais passe par des espèces redox intermédiaires (ex : Fe, Mn).

Ces observations indiquent donc que le niveau d'oxygénation que pourrait atteindre la colonne d'eau dans le futur et ses fluctuations aura une influence très importante sur l'ensemble des processus réactifs à l'IES.

Tableau 16 : flux à l'IES et profondeur de pénétration (Z_{O2}) d'O_2 d'après la modélisation des profils d'O_2 obtenus par microélectrode au moyen du code PROFILE pour différentes conditions d'oxygénation testées dans la colonne d'eau.

Site	saturation O_2 dans l'eau surnageante	Temps de bullage	Flux O_2 ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$)	z_{O2} (mm)
SA-09	100%	2-5h	$-5.3 \pm 0.7 .10^{-10}$	0.60-0.90
	100%	>24h	$-2.7 \pm 0.7 .10^{-10}$	1.5-2.0
SA-10	18%	2-5h	$-3.2 \pm 0.3 .10^{-10}$	0.25-0.30
	43%	2-5h	$-4.3 \pm 0.7 .10^{-10}$	0.45-0.60
	100%	2-5h	$-7.1 \pm 1.4 .10^{-10}$	0.65-0.85

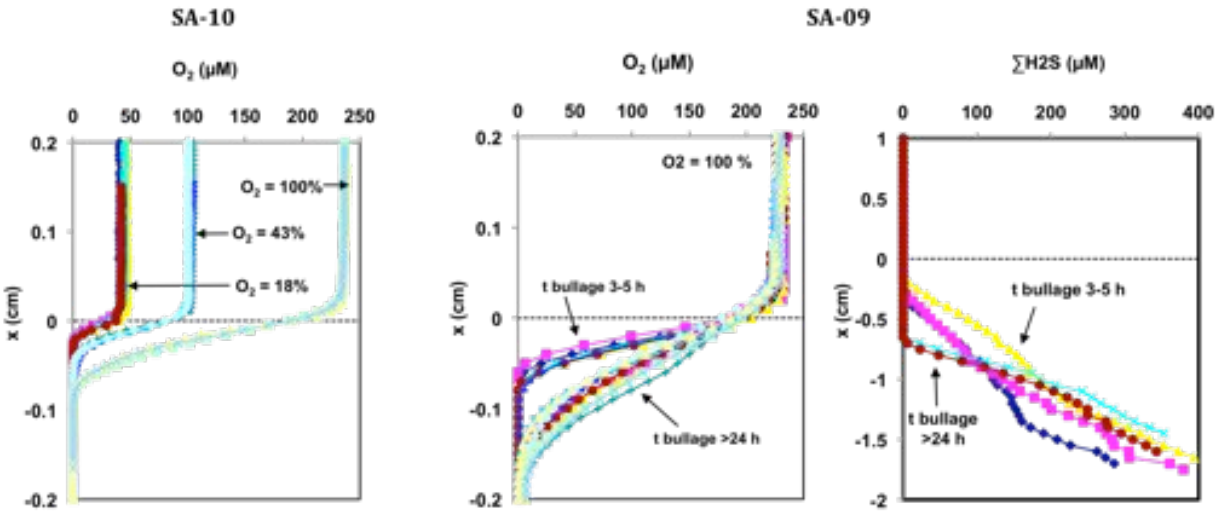
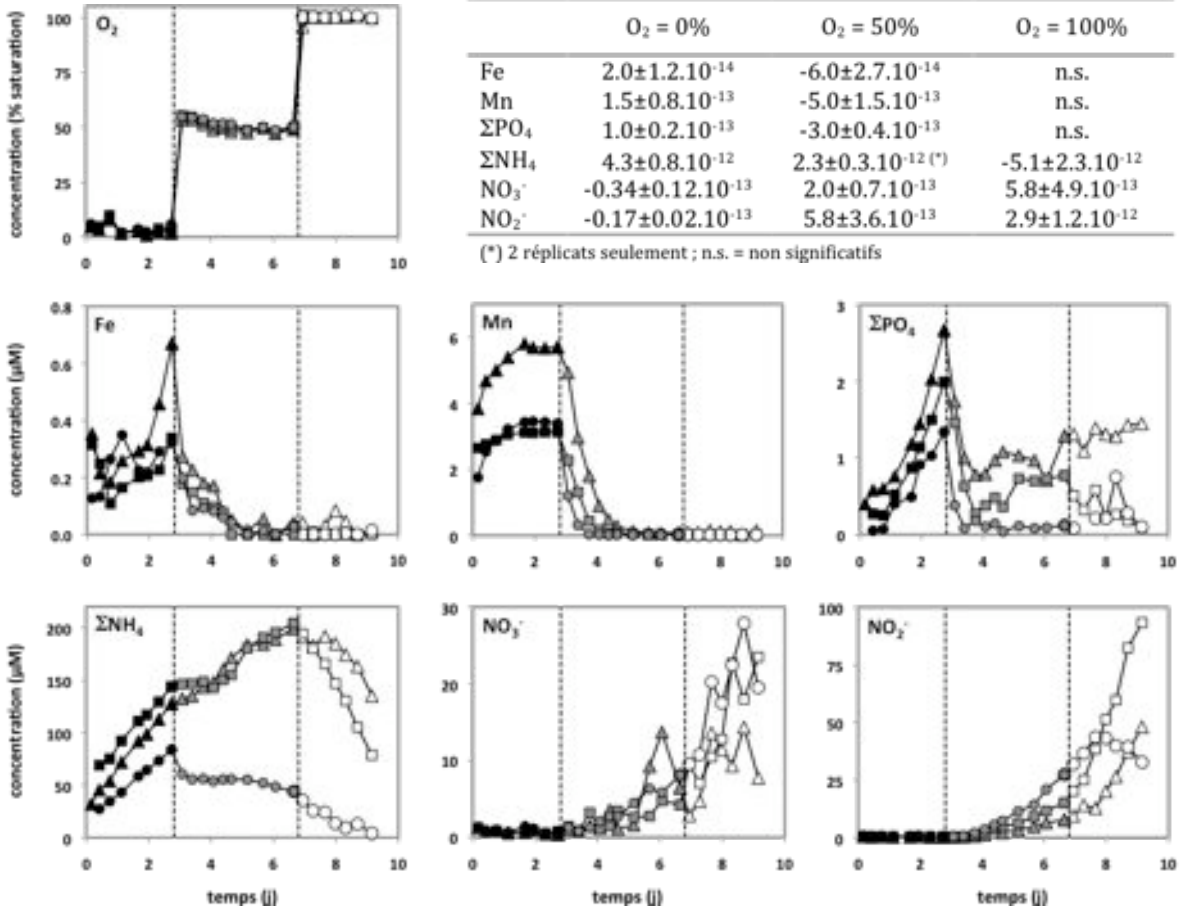


Figure 49 : profil de O_2 et ΣH_2S selon différentes concentrations d'O_2 ou temps d'oxygénation de la colonne d'eau. La ligne horizontale pointillée représente l'IES.

IV-4.7.2. Influence d'une réoxygénation sur les flux et le cycle de Fe, Mn, ΣH_2S

Dans les sédiments de l'étang de Berre, les trois principales espèces contrôlant le cycle des ETM sont ΣH_2S, Fe et Mn. L'évolution du cycle de ces espèces en conditions oxiques est donc particulièrement importante à comprendre pour prédire l'évolution des flux des ETM. Nous avons vu précédemment qu'en présence d'O_2 ces espèces sont oxydées dans les sédiments de surface.

Dans le cas de ΣH_2S cette oxydation est clairement illustrée à partir des profils microélectrodes (Figure 49). Cette oxydation a des conséquences environnementales importante car elle permet tout d'abord d'éliminer les flux de ΣH_2S depuis les sédiments vers la colonne d'eau qui constitue une espèce toxique pour les organismes aquatiques. Cet arrêt des flux est mis en évidence dès la présence de 7% d'O_2 à peine dans la colonne d'eau comme le montrent les profils SUSANE (Figure 51). Cependant son oxydation dans les premiers cm des sédiments entraine aussi l'enfouissement de ΣH_2S plus en profondeur dans les sédiments, et donc de la zone où les sulfures jouent un rôle dans l'immobilisation des ETM. Par exemple, pour des concentrations de 40% d'O_2 dans la colonne d'eau du site SA-10, les sulfures sont présents à partir de -4 cm (Figure 45).



	O_2 = 0%	O_2 = 50%	O_2 = 100%
Fe	$2.0\pm1.2.10^{-14}$	$-6.0\pm2.7.10^{-14}$	n.s.
Mn	$1.5\pm0.8.10^{-13}$	$-5.0\pm1.5.10^{-13}$	n.s.
ΣPO_4	$1.0\pm0.2.10^{-13}$	$-3.0\pm0.4.10^{-13}$	n.s.
ΣNH_4	$4.3\pm0.8.10^{-12}$	$2.3\pm0.3.10^{-12}$ (*)	$-5.1\pm2.3.10^{-12}$
NO_3^-	$-0.34\pm0.12.10^{-13}$	$2.0\pm0.7.10^{-13}$	$5.8\pm4.9.10^{-13}$
NO_2^-	$-0.17\pm0.02.10^{-13}$	$5.8\pm3.6.10^{-13}$	$2.9\pm1.2.10^{-12}$

(*) 2 réplicats seulement ; n.s. = non significatifs

Figure 50 : Evolution temporelle des concentrations en O_2, ΣPO_4, Fe, Mn, ΣNH_4, NO_3^- et NO_2^- en fonction du temps dans les 3 carottes incubées du site SA-10. Les ΣH_2S n'ont pas été détectés au cours de l'expérimentation. Les lignes verticales en pointillé représentent le changement des conditions d'oxygénation dans l'eau surnageante des carottes : entre 0 et 2.8 j, bullage avec 100% N_2 et entre 2.8 et 6.8j, bullage 50% air/50%N_2 et de 6.8 à 9.2j bullage 100% air.

Dans le cas de Fe et Mn, leur oxydation dans les sédiments de surface entrainera la précipitation de $Fe(OH)_3$ et MnO_2 et l'enfouissement de leur zone de réduction. Cependant d'après la Figure 51, bien que 7% d'O_2 permettent de fortement réduire les concentrations de Fe et Mn dans la colonne d'eau, cette oxygénation ne semble pas suffisante pour précipiter la totalité de Fe et Mn et des flux sortant sont toujours présents au dessus de l'IES (fort gradient de concentration au dessus de l'IES). Dans le cas de Fe, des concentrations d'O_2 de ≥40% dans la colonne d'eau sont nécessaires pour éliminer complètement ses flux comme nous pouvons le voir à partir des différences entre SA-09 et SA-10 (Tableau 15). Les incubations de carottes montrent aussi que la réintroduction d'O_2 à 50% de saturation dans une colonne d'eau anoxique permet même d'inverser les flux de Fe (Figure 50).

Le cas de Mn est différent de celui de Fe puisque le flux estimé en conditions légèrement oxiques dans SA-10 est plus important qu'en condition anoxique (Tableau 15). Cette différence est attribuée aux différences redox entre ces deux espèces. En effet, la réduction de MnO_2 se produit pour des conditions d'oxydo-réduction supérieures à celle de $Fe(OH)_3$ et la cinétique d'oxydation de Fe est plus rapide que celle de Mn qui nécessite en plus une médiation microbienne (Burdige,

1993). Les conséquences de tout cela est qu'une réoxygénation trop faible (≤40%) dans la zone profonde de l'étang de Berre se traduira par une faible accumulation de MnO_2 dans les sédiments de surface et donc une faible capacité de piégeage des ETM qui y sont associé ainsi que des flux importants de Mn et donc des ETM qui y sont associés. Les incubations de carottes indiquent qu'une colonne d'eau présentant une oxygénation ≥50% serait nécessaire pour précipiter la totalité de MnO_2 (Figure 50).

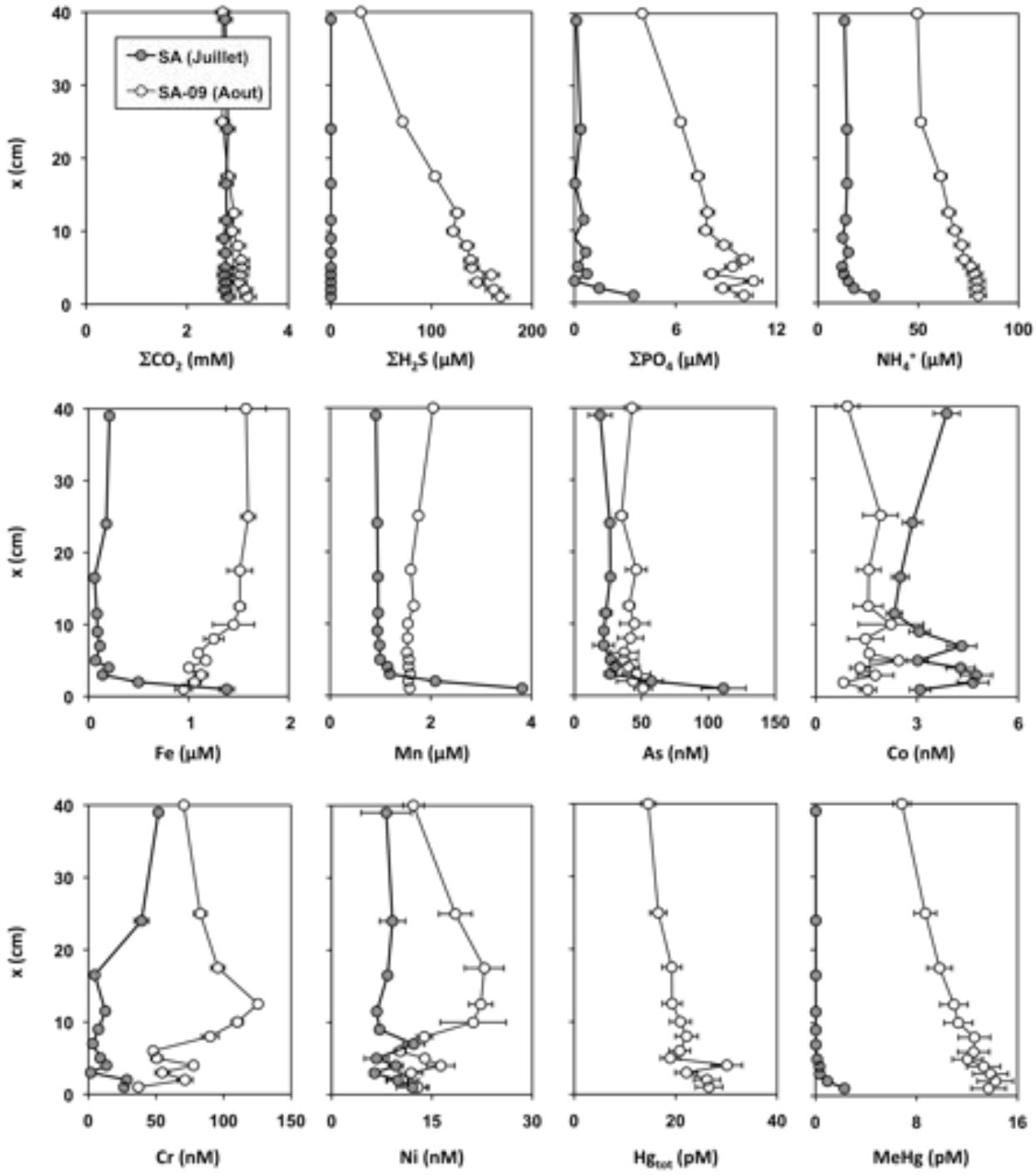


Figure 51 : Profils SUSANE au niveau du site SA, en juillet (suboxique, O_2=7%) et aout (anoxique) 2009.

IV-4.7.2. Influence d'une réoxygénation sur les flux de NH_4^+, ΣPO_4 et des ETM

Les espèces identifiées dans l'étang de Berre qui présentent une forte affinité pour $Fe(OH)_3$ sont As, Cr, Ni, Hg/MeHg et ΣPO_4. Les flux de ces espèces vers la colonne d'eau seraient donc fortement réduites ou stoppées par leur réadsorption/co-précipitation dans la zone de précipitation de $Fe(OH)_3$. Ceci est en accord avec (i) la disparition de leur remobilisation au niveau de l'IES entre SA-09 et SA-10 (pour As, Cr et Ni ; Figure 47 et Figure 45), (ii) l'apparition des concentrations de ΣPO_4 plus en profondeur dans SA-10 (Figure 45), (iii) l'inversion des flux de ΣPO_4 dans les incubations entre 0%O_2 et 50%O_2 (Figure 50) et (iv) la diminution de leurs concentrations dans le bas de la colonne d'eau échantillonnée par SUSANE (Figure 51). Dans ce cas, la diminution de ces flux est prévisible dès la présence de faibles concentrations d'O_2 dans la colonne d'eau puisque la diminution de leurs concentrations est observée des 7% d'O_2 dans la colonne d'eau (Figure 51). Pour As, Cr, Ni, et ΣPO_4 les conséquences d'une réoxygénation sont un arrêt total probable de leur flux pour des concentrations d'O_2 > 40% comme observé dans SA-10. Pour Hg et MeHg pour lesquels nous n'avons pas de mesures dans SA-10 l'évolution de leur flux dans une colonne d'eau bien oxygénée est plus difficilement prévisible. Cela dépendra en grande partie de la compétition entre les cinétiques d'adsorption sur $Fe(OH)_3$ et les cinétiques remobilisation et/ou de méthylation dans les sédiments de surface.

Le cas de Co est différent puisqu'en conditions anoxiques Co est fortement consommé par les sédiments par précipitation de CoS (Figure 47 ; Tableau 15). En conditions oxiques, ce mécanisme ne jouera plus un rôle important dans le piégeage de Co dans les sédiments de surface. Par contre, en conditions oxique, le cycle de Co est très fortement couplé à celui de Mn. Pour des concentrations d'O_2 de 40% (SA-10), Co est fortement relargué dans la colonne d'eau en lien avec la dissolution de MnO_2. L'augmentation des concentrations en Co est même visible dès 7% d'O_2 dans le bas de la colonne d'eau (Figure 51). Ceci indique que pour une oxygénation partielle de la colonne d'eau (<50%), sa remobilisation sera plus importante qu'en conditions anoxiques. Avec notre jeu de données, nous ne pouvons pas conclure quand à l'évolution des flux pour une colonne d'eau complètement oxygénée. Néanmoins, nous pouvons supposer que l'oxydation complète de Mn dans les sédiments de surface pour des conditions d'oxygénation de 100% s'accompagnera probablement d'un arrêt des flux de Co vers la colonne d'eau.

La réoxygénation des fonds aura aussi comme conséquence l'oxydation de NH_4^+ et la diminution ou l'arrêt de ses flux comme cela est observé entre SA-09 et SA-10 (Tableau 15) et par la diminution des concentrations en NH_4^+ dans le bas de la colonne d'eau légèrement oxique (Figure 51). Cependant les incubations de carottes, montrent que si les flux de NH_4^+ diminuent effectivement avec un colonne d'eau saturée à 50% en oxygène (de $4.3\pm0.8.10^{-12}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$ pour 0% d'O_2 à $2.3\pm0.3.10^{-12}$ $mol.cm^{-2}.s^{-1}$ pour 50% d'O_2), ces flux peuvent rester importants et ne s'inversent que pour une colonne d'eau entièrement oxygénée (Figure 50). Cependant, l'oxydation de NH_4^+ pourra se traduire par la formation de ΣNO_3 dans la colonne d'eau en accord

avec la production de ΣNO_3 dans V-10 (Figure 46) la production de NO_3^- et NO_2^- dans la colonne d'eau des carottes mises à incuber, dès 50% d'O_2 (Figure 50). Si la diminution des flux de NH_4^+, pourra limiter les risques de toxicité pour les organismes benthiques, la production de NO_3^- et NO_2^- pourra participer à l'eutrophisation du système.

Il convient de préciser que l'ensemble de ces prévisions est basée uniquement sur les processus biogéochimiques étudiés dans le cadre de ce travail et ne prennent donc pas en compte l'influence de la recolonisation des fonds de la zone profonde de l'étang de Berre par des organismes macrobenthiques. Les mécanismes de bioturbation et bioirrigation qui pourront se mettre en place perturberont probablement de manière importante la localisation des principales réactions diagénétiques dans les sédiments de surface et donc des flux de ETM, comme en témoigne la relative complexité du cycle des éléments dans le site V-10.

IV-5. Conclusions, limites et perspectives

Les objectifs de cette partie étaient de déterminer si les ETM présents dans les sédiments de l'étang de Berre étaient mobiles et s'ils pouvaient être relargués dans la colonne d'eau. Pour répondre à ces questions nous avons utilisé des approches méthodologiques multiples (microélectrodes, peepers, carottes de sédiments, SUSANE, incubation, modélisation géochimique, modèle de transport-réaction, extractions chimiques) qui nous ont permis d'identifier les réactions diagénétiques qui contrôlaient la mobilité des ETM dans les sédiments et leurs flux à l'interface mais aussi l'influence des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau sur ces réactions et ces flux.

Les travaux menés ont porté sur deux zones présentant des conditions différentes en terme de contamination et d'oxygénation de la colonne d'eau : (1) la zone profonde au sud du Grand Etang faiblement contaminé et présentant une colonne d'eau anoxiques (SA-09) ou faiblement oxiques (SA-10) ; (2) l'étang de Vaïne présentant des contaminations modérées et une colonne d'eau oxique (V-10).

Les résultats montrent de fortes différences dans la composition géochimique (éléments majeurs et ETM) des eaux interstitielles et des fractions réactives des sédiments pouvant être en partie associées aux différences d'oxygénation de la colonne d'eau. Ils montrent également l'importance des réactions se produisant à l'IES sur la remobilisation des éléments traces depuis les sédiments vers la colonne d'eau.

Les principales réactions contrôlant la mobilité et les flux des ETM dans les sédiments sont l'adsorption/co-précipitation avec $Fe(OH)_3$ (As, Cr, Ni, Hg/MeHg), MnO_2 (Co) et FeS/FeS2 (As, MeHg) ou par précipitation sous forme de sulfures métalliques (Co et Ni).

Dans la zone de l'étang de Vaïne, les sédiments constituent une source de ΣNO_3, Fe, Mn, Co et Cr et dans une moindre mesure de ΣNH_4 et ΣPO_4 mais constituent un puits pour Ni. Cependant, la complexité des profils (probablement liée à la présence d'organismes benthiques) ne nous a pas permis de quantifier l'ensemble de ces flux.

Dans la zone profonde du Grand Etang, les flux sont essentiellement dépendants de l'état d'oxygénation de la colonne d'eau. En conditions anoxiques, des flux importants en ΣH_2S, ΣNH_4, ΣPO_4, Fe, Mn, Cr, Ni, As, Hg et MeHg vers la colonne d'eau ont pu être mis en évidence et quantifiés pour certains d'entre eux. En conditions légèrement oxiques, ces flux vers la colonne d'eau diminuent ou s'inversent pour la plupart des espèces, mais deviennent très importants pour Co et Mn.

La réoxygénation de la colonne d'eau dans la zone profonde du Grand Etang, entrainera probablement la diminution et/ou l'arrêt du relargage de la plupart des ETM et de ΣH_2S, ΣNH_4, ΣPO_4. Cependant si l'oxygénation de la colonne d'eau n'est pas complète, il se peut que les flux sortant de certains ETM (ex : Mn et Co) soient bien plus importants qu'en conditions anoxiques. Notons aussi que l'amélioration des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau se traduira probablement, par une augmentation des flux de ΣNO_3.

Les limites de ce travail :

Il faut rappeler cependant, que l'ensemble de ces interprétations sur la mobilité des ETM et des principales espèces dans les sédiments de l'étang de Berre est soumis aux incertitudes inhérentes aux techniques et expérimentations mises en place. Parmi les limites de ce travail nous pouvons citer celles concernant :

- *le décalage temporel entre les processus et l'acquisition de données*: Une des plus importantes limites correspond sans doute aux différentes échelles de temps auxquelles correspondent les données acquises : les données obtenues par l'utilisation de peepers correspondent à une intégration moyenne dans le temps des concentrations en espèces dissoutes de plusieurs semaines ; les informations intégrées par la fraction réactive de phase solide (extraction ascorbate) correspondent à des temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs mois ; les conditions physicochimiques dans la colonne mesurées sont valables au moment de la mesure. Ces différences d'échelle temporelle dans l'acquisition des données entrainent nécessairement un décalage entre chacun de ces compartiments que nous comparons. A ceci s'ajoute les décalages liés aux échelles de temps auxquels sont soumis les variations des conditions dans la colonne d'eau et les sédiments ainsi que les cinétiques de réponse et d'inertie des processus à ces changements dans ces systèmes. Une des conséquences de ces décalages, est par exemple le questionnement de la validité de l'hypothèse de l'état

stationnaire des profils des espèces dissoutes sur laquelle est basée la modélisation des processus de transports et réactions par le code PROFILE.

- *l'hétérogénéité spatiale* : la plupart des conclusions sont en partie basé sur l'interprétation d'un seul profil des espèces en phase dissoute et en phase solide pour chaque condition, ne permettant pas de prendre en compte des variations liées à hétérogénéité spatiale.

- *la non prise en compte des processus macrobenthiques (bioturbation, bioirrigation)* dans le calcul des taux de réactions et des flux à l'IES dans l'étang de Vaïne ainsi que dans la prévision de l'évolution des processus géochimiques et des flux dans les fonds du Grand Etang sous influence d'une réoxygénation des fonds du Grand Etang qui devrait s'accompagner par une recolonisation des fonds.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Elles pourraient être d'affiner le bilan de matière des éléments par l'utilisation de modèles diagénétiques, la conception et validation d'un modèle de transport-réaction prédictif pour les ETM et son utilisation pour prédire l'influence de la réoxygénation de la colonne d'eau ou la recolonisation des fonds, ou tout simplement de mieux contraindre les variations spatiales ou temporelles qui constituent les principales limites des méthodes utilisées dans ce travail pour en renforcer les conclusions. Cela dit, nous avons pu apporter par ce travail une bonne idée des principaux mécanismes diagénétiques et leur contrôle sur la dynamique des ETM dans les sédiments de l'étang de Berre et qui peut constituer une base de départ relativement solide pour les études à venir, qui devront, par rapport à la problématique de l'étang, s'intéresser à l'estimation de ces flux à l'échelle de l'étang.

BIBLIOGRAPHIE

Achterberg, E.P., van den Berg, C.M.G., Boussemart, M., Davison, W., 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 5233-5253.

Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. Chemical Geology 206, 289-318.

Alvarez-Iglesias, P., Rubio, B., 2008. The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: Application to the assessment of toxic risk. Marine Pollution Bulletin 56, 973-983.

Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. Limnology and Oceanography 43, 53-64.

Balistrieri, L.S., Murray, J.W., Paul, B., 1992. The Cycling of Iron and Manganese in the Water Column of Lake Sammamish, Washington. Limnology and Oceanography 37, 510-528.

Beck, M., Dellwig, O., Schnetger, B., Brumsack, H.-J.r., 2008. Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 2822-2840.

Belias, C., Dassenakis, M., Scoullos, M., 2007. Study of the N, P and Si fluxes between fish farm sediment and seawater. Results of simulation experiments employing a benthic chamber under various redox conditions. Marine Chemistry 103, 266-275.

Belzile, N., 1988. The fate of arsenic in sediments of the Laurentian Trough. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 2293-2302.

Belzile, N., Tessier, A., 1990. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 103-109.

Benoit, J.M., Gilmour, J.M., Mason, C.C., Heyes, A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. Environmental, Sciences and Technology 33, 951-957.

Berg, P., Rysgaard-Petersen, N., Rysgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. Limnology and Oceanography 43, 1500-1510.

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

Blasco, J., S·enz, V., GÛmez-Parra, A., 2000. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. The Science of The Total Environment 247, 189-199.

Brumsack, H.J., Gieskes, J.M., 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. Marine Chemistry 14, 89-106.

Buffle, J., 1988. Complexation Reactions in Aquatic Systems: Analytical Approach, Chichester.

Burdige, D.J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. Earth-Science Reviews 35, 249-284.

Canário, J., Poissant, L., O`Driscoll, N., Ridal, J., Delongchamp, T., Pilote, M., Constant, P., Blais, J., Lean, D., 2008. Mercury Partitioning in Surface Sediments of the Upper St. Lawrence River (Canada): Evidence of the Importance of the Sulphur Chemistry. Water, Air, & Soil Pollution 187, 219-231.

Canavan, R.W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J.J.G., van den Berg, G.A., Slomp, C.P., 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. Science of the Total Environment 381, 263-279.

Chaillou, G., Sch‰fer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 2993-3003.

Cheevaporn, V., Jacinto, G.S., San Diego-McGlone, M.L., 1995. Heavy metal fluxes in Bang Pakong River Estuary, Thailand: Sedimentary vs diffusive fluxes. Marine Pollution Bulletin 31, 290-294.

Choe, K.-Y., Gill, G.A., Lehman, R.D., Han, S., Heim, W.A., Coale, K.H., 2004. Sediment-water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay-Delta. Limnology and Oceanography 49, 1512-1527.

Ciceri, G., Maran, C., Martinotti, W., Queirazza, G., 1992. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. Hydrobiologia 235-236, 501-517.

Compeau, G.C., Bartha, R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. Applied and Environmental Microbiology 50, 498-502.

Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2008. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. Environmental, Sciences and Technology 42, 6508-6513.

Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 1238-1255.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., Brambati, A., 1999. Porewater Distribution and Benthic Flux Measurements of Mercury and Methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). Estuarine, Coastal and Shelf Science 48, 415-428.

Dedieu, K., Rabouille, C., Thouzeau, G., Jean, F., Chauvaud, L., Clavier, J., Mesnage, V., Ogier, S., 2007. Benthic O2 distribution and dynamics in a Mediterranean lagoon (Thau, France): An in situ microelectrode study. Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 393-405.

Deflandre, B., Duchêne, J.-C., 2010. PRO2FLUX - A software program for profile quantification and diffusive O2 flux calculations. Environmental Modelling & Software 25, 1059-1061.

Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. Science 321, 926-929.

Douglas, G.S., Mills, G.L., Quinn, J.G., 1986. Organic copper and chromium complexes in the interstitial waters of Narragansett Bay sediments. Marine Chemistry 19, 161-174.

Emili, A., Koron, N., Covelli, S., Faganeli, J., Acquavita, A., Predonzani, S., Vittor, C.D., 2011. Does anoxia affect mercury cycling at the sediment-water interface in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)? Incubation experiments using benthic flux chambers. Applied Geochemistry 26, 194-204.

Feyte, S., Gobeil, C., Tessier, A., Cossa, D., 2011. Mercury dynamics in lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta In Press, Accepted Manuscript.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1075-1090.

Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., Fitzgerald, W.F., 1996. Diagenetic Behavior of Methylmercury in Organic-Rich Coastal Sediments. Limnology and Oceanography 41, 428-434.

Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., Alfaro-De La Torre, M.C., 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 3531-3545.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. Environmental, Sciences and Technology 26, 2281-2288.

Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Ederington, M.C., 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. Biogeochemistry 40, 327-345.

GIPREB, 2006. Etang de Berre, suivi écologique du milieu. Rapport de synthèse 2006, p. 160.

GIPREB, 2010. Suivi physique et écologique de l'étang de Berre. Bilan semestriel - Décembre 2010.

Goulet, R.R., Holmes, J., Page, B., Poissant, L., Siciliano, S.D., Lean, D.R.S., Wang, F., Amyot, M., Tessier, A., 2007. Mercury transformations and fluxes in sediments of a riverine wetland. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 3393-3406.

Gouze, E., 2008. Bilan de matière de l'étang de Berre. Influence des apports des tributaires et des processus de régénération dans le maintien de l'eutrophisation. Université de la Méditerranée - Aix Marseille II, Marseille, p. 386.

Guo, T., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. Environment International 23, 305-316.

Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2004. Geochemical Controls on the Production and Distribution of Methylmercury in Near-Shore Marine Sediments. Environmental Science & Technology 38, 1487-1495.

Hensen, C., Zabel, M., Schulz, H.D., 2006. Benthic Cycling of Oxygen, Nitrogen and Phosphorus, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), Marine geochemistry. Springer, Berlin, p. 582.

Hines, N.A., Brezonik, P.L., Engstrom, D.R., 2004. Sediment and Porewater Profiles and Fluxes of Mercury and Methylmercury in a Small Seepage Lake in Northern Minnesota. Environmental Science & Technology 38, 6610-6617.

Hollweg, T.A., Gilmour, C.C., Mason, R.P., 2009. Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin. Marine Chemistry 114, 86-101.

Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2681-2702.

Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. Applied Geochemistry 13, 213-233.

Kemp, W.M., Boynton, W.R., Adolf, J.E., Boesch, D.F., Boicourt, W.C., Brush, G., Cornwell, J.C., Fisher, T.R., Glibert, P.M., Hagy, J.D., Harding, L.W., Houde, E.D., Kimmel, D.G., Miller, W.D., Newell, R.I.E., Roman, M.R., Smith, E.M., Stevenson, J.C., 2005. Eutrophication of Chesapeake Bay : historical trends and ecological interactions. Marine Ecology Progress Series 303, 1-29.

King, J.K., Saunders, F.M., Lee, R.F., Jahnke, R.A., 1999. Coupling mercury methylation rates to sulfate reduction rates in marine sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 1362-1369.

Kostka, J.E., Luther Iii, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 1701-1710.

Kristiansen, K.D., Kristensen, E., Jensen, E.M.H., 2002. The Influence of Water Column Hypoxia on the Behaviour of Manganese and Iron in Sandy Coastal Marine Sediment. Estuarine, Coastal and Shelf Science 55, 645-654.

Li, Y.-H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 38, 703-714.

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

Malcolm, R., 1985. Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances, in: Sons, J.W.a. (Ed.), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, New York, pp. 181-209.

Mason, R.P., Kim, E.-H., Cornwell, J., Heyes, D., 2006. An examination of the factors influencing the flux of mercury, methylmercury and other constituents from estuarine sediment. Marine Chemistry 102, 96-110.

Mason, R.P., Lawson, N.M., Lawrence, A.L., Leaner, J.J., Lee, J.G., Sheu, G.-R., 1999. Mercury in the Chesapeake Bay. Marine Chemistry 65, 77-96.

Masscheleyn, P.H., Pardue, J.H., DeLaune, R.D., Patrick, J.W.H., 1992. Chromium Redox Chemistry in a Lower Mississippi Valley Bottomland Hardwood Wetland. Environmental Science & Technology 26, 1217-1226.

McCarthy, M., McNeal, K., Morse, J., Gardner, W., 2008. Bottom-water Hypoxia Effects on Sediment–Water Interface Nitrogen Transformations in a Seasonally Hypoxic, Shallow Bay (Corpus Christi Bay, TX, USA). Estuaries and Coasts 31, 521-531.

Merritt, K.A., Amirbahman, A., 2007. Mercury dynamics in sulfide-rich sediments: Geochemical influence on contaminant mobilization within the Penobscot River estuary, Maine, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 929-941.

Middelburg, J.J., Levin, L.A., 2009. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. Biogeosciences 6, 1273-1293.

Miller, C.L., 2006. The role of organic matter in the dissolved phase speciation and solid phase partitioning of mercury, Marine, Estuarine and Environmental Sciences. University of Maryland, Solomons.

Monperrus, M., Tessier, E., Point, D., Vidimova, K., Amouroux, D., Guyoneaud, R., Leynaert, A., Grall, J., Chauvaud, L., Thouzeau, G., Donard, O.F.X., 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau Lagoon. 2. Evaluation of mercury methylation potential in both surface sediment and the water column. Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 485-496.

Morse, J.W., Eldridge, P.M., 2007. A non-steady state diagenetic model for changes in sediment biogeochemistry in response to seasonally hypoxic/anoxic conditions in the "dead zone" of the Louisiana shelf. Marine Chemistry 106, 239-255.

Morse, J.W., Luther Iii, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3373-3378.

Mort, H.P., Slomp, C.P., Gustafsson, B.G., Andersen, T.r.J., 2010. Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 1350-1362.

Mucci, A., Richard, L.-F., Lucotte, M., Guignard, C., 2000. The Differential Geochemical Behavior of Arsenic and Phosphorus in the Water Column and Sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. Aquatic Geochemistry 6, 293-324.

Nerini, D., Mante, C., Durbec, J.-P., Garcia, F., 2001. Une méthode statistique de détermination de séquences caractéristiques dans une série temporelle de plusieurs variables. Application à la physico-chimie des eaux de l'étang de Berre. Oceanography 332, 457–464.

Nerini, D., 2011. Interprétation statistique des indicateurs de la qualité de l'écosystème, Lagun'R Recherche et Restauration. Rencontre scientifique autour de l'étang de Berre., Europôle de l'Arbois, Aix-en-Provence, France.

Pakhomova, S.V., Hall, P.O.J., Kononets, M.Y., Rozanov, A.G., Tengberg, A., Vershinin, A.V., 2007. Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions. Marine Chemistry 107, 319-331.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User Guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations., in: Investigations, U.S.G.S.W.-R. (Ed.), p. 312.

Point, D., Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Chauvaud, L., Thouzeau, G., Jean, F., Amice, E., Grall, J., Leynaert, A., Clavier, J., Donard, O.F.X., 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 457-471.

Rickard, D., Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). Marine Chemistry 97, 141-197.

Riedel, G.F., Sanders, J.G., Osman, R.W., 1997. Biogeochemical Control on the Flux of Trace Elements from Estuarine Sediments: Water Column Oxygen Concentrations and Benthic Infauna. Estuarine, Coastal and Shelf Science 44, 23-38.

Santos-Echeandia, J., Prego, R., Cobelo-Garcìa, A., Millward, G.E., 2009. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). Marine Chemistry 117, 77-87.

Scholz, F., Neumann, T., 2007. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. Marine Chemistry 107, 516-532.

Schulz, H.D., 2006. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), Marine geochemistry. Springer, Berlin, p. 582.

Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 1233-1246.

Stockdale, A., Davison, W., Zhang, H., Hamilton-Taylor, J., 2010. The Association of Cobalt with Iron and Manganese (Oxyhydr)oxides in Marine Sediment. Aquatic Geochemistry 16, 575-585.

Sullivan, K.A., Aller, R.C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 1465-1477.

Sundby, B.r., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, k., van der Loeff, M.M.R., Westerlund, S.F.G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1281-1288.

Surija, B., Branica, M., 1995. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. Science of the Total Environment 170, 101-118.

Tipping, E., 1998. Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. Aquatic Geochemistry 4, 3-47.

Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 31, 241-293.

Warnken, K.W., Gill, G.A., Griffin, L.L., Santschi, P.H., 2001. Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas. Marine Chemistry 73, 215-231.

Westerlund, S.F.G., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, k., Van Der Loeff, M.M.R., Sundby, B.r., 1986. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1289-1296.

Whiteley, J.D., Pearce, N.J.G., 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. Applied Geochemistry 18, 901-913.

CHAPITRE V : ESTIMATION DE LA BIODISPONIBILITE ET DE LA (GENO)TOXICITE DES ETM DES SEDIMENTS POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES

V-1. Introduction et objectifs

Les concentrations relativement élevées en ETM dans les premiers centimètres des sédiments et leur mobilité potentielle, mises en évidence dans les chapitres précédents, posent la question de leur impact sur l'écosystème de l'étang, et plus particulièrement sur les organismes benthiques qui sont directement en contact avec les sédiments.

Cette question est particulièrement importante dans l'étang de Berre dont les peuplements benthiques sont aujourd'hui fortement dégradés (GIPREB, 2002 ; GIPREB, 2010). En effet, en bordure côtière et dans l'étang de Vaïne (zones non concernées par les épisodes d'anoxie), ces peuplements se caractérisent par une abondance faible et une richesse spécifique réduite (le plus souvent <2000 ind.m^{-2} représentés par moins de 15 espèces en 2010) qui sont très inférieures à celles observées dans l'étang de Berre par le passé (101 espèces benthiques répertoriées en 1949) ou dans d'autres lagunes méditerranéennes comparables (ex : Lagune de Thau où jusqu'à 65 espèces sont reportées; http://www.ifremer.fr/delst/surveillance/atlas/thau.htm). La dégradation de ces peuplements s'est amorcée à partir de 1966 en lien avec les fortes variations de salinité associées aux rejets hydroélectriques. Si les réglementations adoptées sur les rejets hydroélectriques à partir de 2005 ont permis de diminuer de manière importante ces variations de salinité, elles n'ont pas entrainé les améliorations de l'écosystème benthique attendues par les gestionnaires (Nerini, 2011 ; Stora, 2011). Les nombreuses études effectuées ces dernières années sur l'état de ces peuplements, n'ont pas permis d'identifier un facteur privilégié responsable de la persistance de l'état de dégradation (Picon, 2011) et une des hypothèses fortes pour expliquer le maintien de cette dégradation est la synergie de plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, la présence de contaminants dans les sédiments pourrait jouer un rôle important dans l'étang de Berre qui n'a pas été étudié jusqu'à présent. Si les niveaux de contamination dans les sédiments ne semblent pas suffisamment élevés pour empêcher la colonisation des fonds, ils pourraient être en revanche suffisants pour fragiliser les populations benthiques en place ou se mettant en place et les rendre plus vulnérables aux conditions du milieu. Ils pourraient ainsi privilégier la colonisation des fonds uniquement par certaines espèces plus tolérantes et limiter la recolonisation par des espèces plus sensibles. Ce facteur pourrait être particulièrement important dans l'étang de Vaïne qui est moins soumis aux variations des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau, mais qui présente les plus fortes concentrations en

ETM dans les sédiments ainsi que les plus faibles diversités spécifiques et densités en macrofaune benthique observées dans l'étang de Berre (généralement <10 espèces pour une densité <1500 ind.m^{-2} ; GIPREB, 2010).

Dans ce contexte, les deux principales questions scientifiques qui se posent sont :
- Est-ce que les ETM présents dans les sédiments constituent un stress pour les organismes benthiques de l'étang de Berre?
- Est-ce qu'ils peuvent affecter la restauration espérée de l'écosystème benthique ?

Pour répondre à ces questions les liens entre les concentrations en contaminants et les effets négatifs sur les organismes doivent être considérés et cela implique donc de travailler à la fois sur les propriétés géochimiques des sédiments et sur un organisme benthique cible, jouant le rôle de bioindicateur.

Dans ce travail, l'organisme benthique qui a été choisi est le polychète *Nereis succinea* (parfois nommé *Neanthes succinea* ou *Hediste succinea*) qui constitue un des principaux composants de la biomasse benthique de l'étang de Berre. C'est aussi le seul organisme qui est présent toute l'année sur l'ensemble de l'étang (excepté zones anoxiques) (GIPREB, 2010). Ce choix « par défaut » est cependant très approprié dans une étude sur la biodisponibilité des ETM car :
- *Nereis succinea* est un polychète principalement dépositivore qui vit dans les sédiments et qui obtient ses besoins nutritionnels par l'ingestion de sédiment (Pardo et Dauer, 2003). Les ETM associés au sédiment, remobilisés pendant les processus digestifs et assimilés par ces organismes constituent leur principale voie d'exposition (Wang et Ficher, 1999).
- cette espèce appartient à la classe des polychètes qui a été souvent sélectionnée pour des études sur la bioaccumulation des ETM (ex : Dean, 2008) et pour laquelle des données sont disponibles dans la littérature.
- les polychètes constituent aussi des espèces clés dans les écosystèmes benthiques estuariens et côtiers, et jouent donc un rôle important dans la structure et le fonctionnement de l'écosystème benthique (Hutchings, 1998).
- ce sont des proies pour de nombreux crustacés, poissons et échassiers (Scaps, 2002) et constituent par conséquent une importante voie d'entrée des ETM dans le réseau trophique (Rainbow et al., 2004 ; Rainbow et al., 2006 ; Coelho et al., 2008).

Dans l'objectif d'établir un lien entre la contamination des sédiments et la potentielle dégradation des peuplements benthiques il est nécessaire de combiner plusieurs approches :
- l'estimation de la fraction potentiellement biodisponible des ETM dans les sédiments.

- l'estimation de la bioaccumulation des ETM par *Nereis succinea* et l'identification d'éventuels processus de régulations.
- la quantification des effets négatifs que peuvent engendrer les ETM pour ces organismes.

Ces approches ont été abordées au cours de deux campagnes d'échantillonnage de sédiments et d'organismes réalisées sur la bordure côtière du Grand Etang et dans l'étang de Vaïne. Elles se sont déroulées dans le cadre d'un projet financé par la Fédération de Recherche ECCOREV et du projet BERTOX financé par INSU-EC2CO et ont regroupé 4 laboratoires aux compétences complémentaires : le CEREGE (S. Rigaud, O. Radakovitch, J.-M. Garnier), l'ISM2-AD2EM[4] (C. Gueydon, L. Malleret, P. Doumenq), l'IMEP-BBE[5] (X. Moreau, L. De Jong, A. Thiery) et le LBME[6] (C. Di Giorgio, M. De Méo).
La première campagne, réalisée sur 4 sites en septembre 2008, avait pour objectif d'établir le lien entre les ETM potentiellement biodisponibles et les contaminants organiques dans les sédiments, la bioaccumulation des ETM et la localisation de certains d'entre eux dans les tissus des *Nereis succinea*, l'induction de métallothionéines, biomarqueurs de défense spécifiques au ETM, et enfin les activités génotoxiques des ETM et des contaminants organiques dans les sédiments.
La seconde campagne a été réalisée en juin 2010 afin de renforcer la connaissance du lien entre la fraction potentiellement biodisponible des ETM dans les sédiments et les concentrations accumulées par *Nereis succinea* en considérant un plus grand nombre de sites (11 sites) et d'autres outils (extraction ascorbate et la technique des Diffusive Gradient in Thin-films, DGT). Des organismes ont aussi été prélevés sur certains sites afin d'évaluer le stress génotoxique auquel sont soumis ces organismes dans leur milieu naturel.

Bien que les études diffèrent entre les deux campagnes, les données seront traitées simultanément pour permettre une vision plus globale. Cependant nous nous limiterons aux données portant sur les ETM, les données sur les contaminants organiques ne seront pas présentées. Les principaux objectifs de ce chapitre sont (i) d'estimer la fraction biodisponible des ETM présents dans les sédiments de l'étang de Berre par différentes méthodes expérimentales portant sur le sédiment (extractions chimiques, DGT) et/ou sur les polychètes *Nereis succinea* et (ii) de réaliser une première estimation quand à leur capacité à induire un stress toxicologique ou génotoxique. L'implication des ETM sur l'état de dégradation de l'écosystème benthique est discutée.

---

[4] ISM2-AD2EM : Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, Equipe : Analyse, Développement Durable, Environnement et Méthodologie.
[5] IMEP-BBE : Institut Méditerranéen d'Ecologie et Paléoécologie, Equipe : Biomarqueurs et bioindicateurs Environnementaux.
6 LBME : Laboratoire de Biogénotoxicologie et Mutagenèse Environnementale.

V-2 Matériel et Méthodes

V-2.1. Echantillonnage

Au total, 15 sites ont été échantillonnés : 4 sites en septembre 2008 (RN, VA, VC et VN) et 11 sites en juin 2010 (B1, B2, B3, B5, B7, B8, B9, B10, B11, B12 et B13) (Figure 52 ; Tableau 17). Les sites VA, VC, VN, B10 et B11 sont localisés dans l'étang de Vaïne, les autres en bordures côtières dans le Grand Etang en dehors de la zone soumise à des épisodes d'anoxie de la colonne d'eau. Les sites échantillonnés en juin 2010 correspondent aux stations côtières sélectionnées par le GIPREB pour le suivi semestriel de la macrofaune benthique.

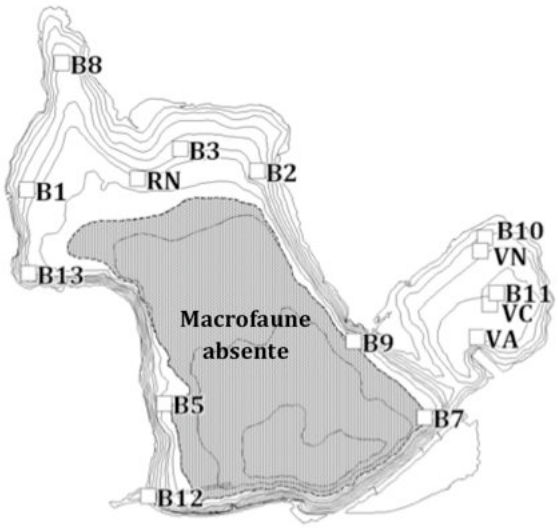


Figure 52: localisation des sites de prélèvement des sédiments de surface. La zone grisée représente la surface où les organismes benthiques sont absents (données 2009 ; Gipreb, com. pers.).

Tableau 17: date de prélèvement et localisation des 15 sites des sédiments de surface.

Sites	date de prélèvement	Coordonnées GPS	
RN	Sept. 2008	5°3.231	43°30.213
VA	Sept. 2008	5°11.840	43°27.271
VC	Sept. 2008	5°12.166	43°28.032
VN	Sept. 2008	5°12.009	43°29.046
B1	Juin 2010	5°0'25.030	43°30'0.29
B2	Juin 2010	5°6'15.685	43°30'20.8
B3	Juin 2010	5°4'18.800	43°30'45.4
B5	Juin 2010	5°3'54.291	43°26'2.25
B7	Juin 2010	5°10'30.19	43°25°47.2
B8	Juin 2010	5°1'17.817	43°32'21.2
B9	Juin 2010	5°09'8.576	43°27'11.52
B10	Juin 2010	5°12'2.574	43°29'6.93
B11	Juin 2010	5°11'48.217	43°27'58.13
B12	Juin 2010	5°03'36.421	43°24'34.14
B13	Juin 2010	5°0'26.917	43°28'27.2

Sur chaque site, les sédiments de surface ont été collectés à la benne orange peel en 5 réplicats. La distribution et le traitement des échantillons pour l'ensemble des analyses effectuées sont reportés dans la Figure 53 et les protocoles sont détaillés dans le Chapitre II.

Les couches de surface des sédiments (0-3 cm) pour l'analyse de la phase solide et des eaux interstitielles ont été rapidement récupérées sur le terrain avec une lame en plastique, regroupées et placées dans des pots en polyéthylène eux même insérés dans un sac rempli de sédiment anoxique pour limiter les risques d'oxydation des sédiments. Au laboratoire ces échantillons sont immédiatement centrifugés (3500 rpm, 10 min) pour la récupération et l'analyse des eaux interstitielles et de la phase solide.

Le sédiment restant est ensuite tamisé sur site et entre 15 et 60 polychètes (taille 4.6±2.0 cm) sont récupérés et distribués selon les différentes analyses (Figure 53).

Environ 1 kg de sédiment frais et 5L d'eau du site ont été récupérés pour l'expérimentation DGT en juin 2010.

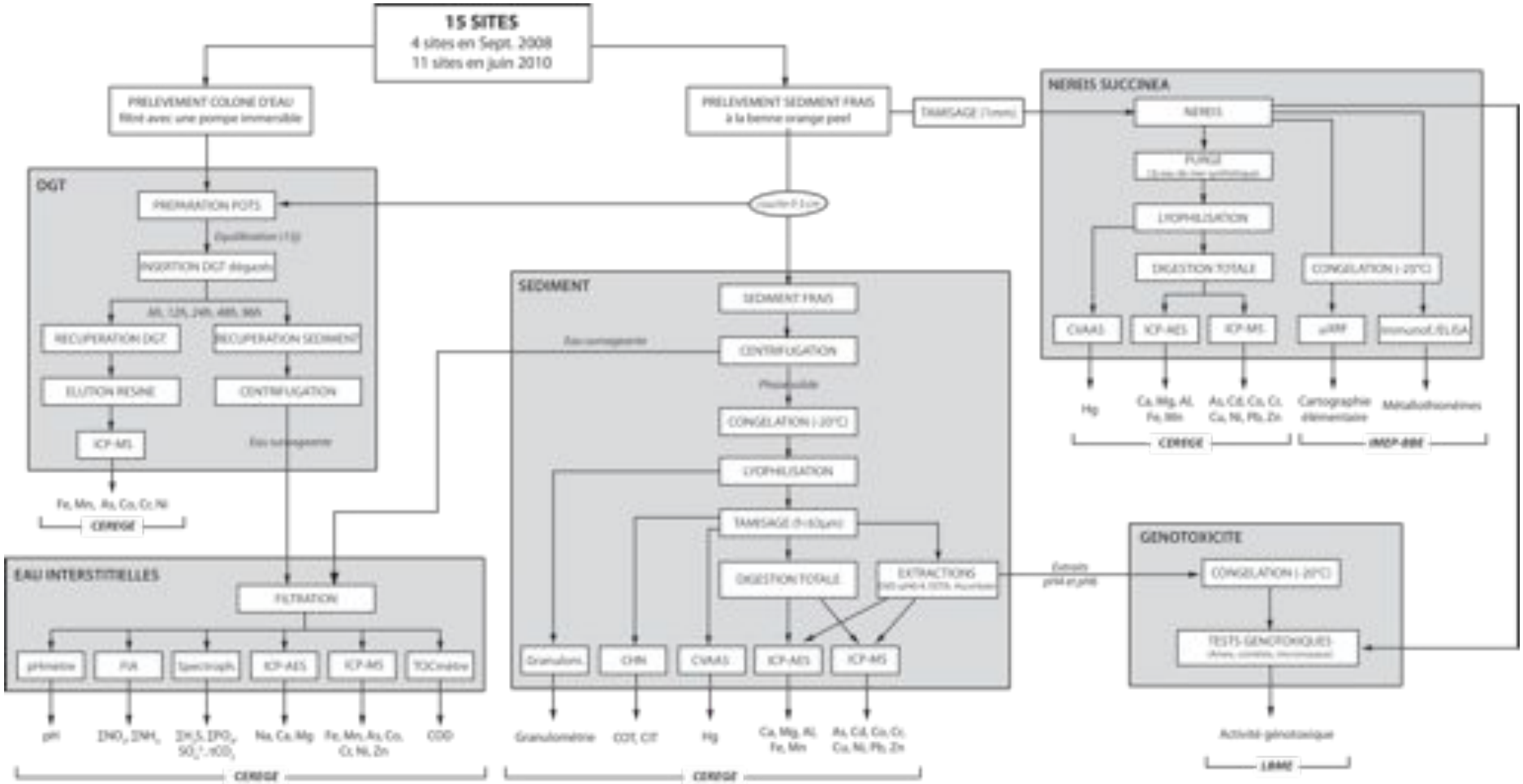


Figure 53: Organigramme des protocoles d'échantillonnage et d'analyse et laboratoires impliqués. Les protocoles sont décrits dans le Chapitre II.

V-2.2. Caractérisation des sédiments

La granulométrie est déterminée par granulométrie laser sur le sédiment total et les concentrations totales en COT, CIT, éléments majeurs (Ca, Mg, Al, Fe et Mn) et traces (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) sont déterminées sur la fraction < 63 µm (Figure 53 ; Chapitre II). Cette fraction a été retenue comme la plus sujette au processus de digestion par les polychètes (Pardo et Dauer, 2003) et pour son importance dans l'adsorption des ETM.

V-2.3. Estimation de la fraction potentiellement biodisponible des ETM des sédiments

Dans ce travail nous avons utilisé 2 types de techniques pour estimer la fraction labile potentiellement biodisponible des ETM dans les sédiments : des techniques d'extractions chimiques et la technique des DGT.

V-2.3.1. Technique des extractions chimiques

Parmi les nombreux types d'extractants utilisés dans la littérature, nous en avons choisi 3 : l'EDTA (sur la totalité des 15 sites), l'ascorbate (sur les 11 sites prélevés en juin 2010) et l'eau de mer synthétique ajustée à pH4 (EMS-pH4) et à pH6 (EMS-pH6) (sur les 4 sites prélevés en septembre 2008).

- l'**EDTA** est un chélatant organique qui extrait les ETM adsorbés sur les phases minérales, inclus dans la phase carbonatée et dans la fraction la plus réactive des oxy-hydroxydes de Fe et Mn et de la matière organique (Agemian and Chau, 1976; Batley, 1987; Weimin et al., 1992; Tack et Verloo, 1996 ; Di Palma et Mecozzi, 2007).

- l'**ascorbate** est un extractant communément utilisé pour l'estimation des formes les plus réactives des oxy-hydroxydes de Fe et Mn par dissolution réductive (Kostka and Luther, 1994 ; Anschutz et al., 1998) et des ETM qui y sont associés (ex : Chaillou et al., 2003). Il exclut les ETM associés aux phases oxydables tels que la MO et les sulfures et la phase carbonatée supposés être non biodisponibles.

- l'**eau de mer ajustée aux pH physiologiques** des tubes digestifs des organismes benthiques permettent d'extraire les ETM potentiellement remobilisable durant les processus d'ingestion de sédiment par des organismes benthiques. Dans ce travail nous avons testé deux extractants différents : de l'eau de mer synthétique ajustée à pH4 (EMS-pH4) représentant les pH des tubes digestifs des bivalves, et ajustée à pH6 (EMS-pH6) représentant le pH des tubes digestifs des polychètes (Amiard et al., 2007).

Ces extractions sont réalisées sur la fraction <63 µm des sédiments. Les éléments majeurs (Ca, Mg, Al, Fe et Mn) et traces (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) sont analysés dans ces extraits selon les protocoles présentés dans le Chapitre II (Figure 53).

V-2.3.2. La technique des DGT

Les sédiments frais pour l'expérience avec les DGT sont homogénéisés et placés dans des pots en plastique (16x10x8 cm) pour obtenir une épaisseur de 4 cm, puis recouvert avec 3 cm d'eau du site. Pour les sites B1, B3, B8, B9, B10 et B11, 5 pots sont préparés pour le déploiement de DGT pendant 6h, 12h, 24h, 48h et 96h. Pour les sites B2, B5, B7, B12 et B13 un seul pot est préparé pour un déploiement de DGT pendant 24h. Les pots sont laissés équilibrés pendant 15 jours dans une pièce thermostatée (21±1°C) et le potentiel d'oxydo-réduction est suivi au cours du temps pour visualiser la stabilisation des processus biogéochimiques. Après ce délai, 2 DGT (3 pour les pots de 24h) obtenus auprès de DGT research (http://www.dgtresearch.com) sont insérés à une profondeur de 1 cm dans les sédiments après avoir été dégazés toute une nuit dans une solution de NaCl (0.5 M) lavée avec de la Chelex. Quatre DGT sont réservés pour les blancs. Après récupération, les résines sont éluées dans 3 ml HNO_3 5% et les teneurs en Fe, Mn, Co, Cr et Ni sont déterminées par ICP-MS selon le protocole présenté dans le Chapitre II.

A partir des masses de métaux accumulées dans la résine deux procédures sont effectuées :

- la détermination des concentrations dans les eaux interstitielles par les DGT (Equation II-3, Chapitre II) sont comparées à celles mesurées après centrifugation des sédiments (Cf ci après) pour les 11 sites au bout de 24h de déploiement,
- l'interprétation de l'évolution des flux de métaux vers les DGT au cours du temps (Equation II-1, Chapitre II) sur 6 sites (B1, B3, B8, B9, B10 et B11) à partir de la modélisation par le logiciel DGT-PROFS (Ciffroy et al., 2011) et leur implication en terme de labilité.

Après récupération des DGT, les eaux interstitielles contenues dans les sédiments des pots sont récupérées de la même manière que pour les eaux interstitielles in situ et distribuées pour les mêmes analyses (Figure 53).

V-2.4. Analyse des eaux interstitielles

Les eaux interstitielles récupérées après centrifugation (sédiment in situ ou sédiment de l'expérimentation DGT), sont filtrées (0.2 µm, acétate de cellulose) et distribuées pour les mesures de pH et les analyses d'éléments majeurs (Na, Ca, Mg), traces (Fe, Mn, As, Cr, Co, Ni), SO_4^{2-}, ΣH_2S, ΣNH_4, ΣPO_4, ΣNO_3 et COD selon les protocoles du Chapitre II.

V-2.5. Analyse des majeurs et ETM dans Nereis succinea

Les organismes dédiés aux analyses d'éléments majeurs (Ca, Mg, Al, Fe et Mn) et traces (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) sont placés dans de l'eau de mer synthétique et transportés au laboratoire dans une glacière. Ils sont ensuite laissés pendant 3 jours à température ambiante dans de l'eau de mer synthétique (changée chaque jour) afin de purger les organismes du sédiment contenu dans le tube digestif. L'efficacité de la purge est vérifiée par visualisation par

transparence à travers le corps de l'organisme et lorsqu'elle n'est pas complète, le sédiment restant est extrudé mécaniquement par une pression sur l'organisme au moyen d'une tige en verre lavée à l'acide. Les organismes sont ensuite lyophilisés, broyés et conservés à 4°C avant digestion puis analyse (Chapitre II).

Afin d'observer la distribution et l'association de certains éléments entre eux dans les tissus des organismes, des cartographies élémentaires ont été réalisées sur quelques organismes non purgés et congelés par µXRF (XGT5000, Horiba Jobin Yvon) par X. Moreau et L. De Jong-Moreau de l'IMEP-BBE en collaboration avec P. Chaurand du CEREGE.

V.2.6. Localisation et quantification des métallothionéines dans Nereis succinea

Les métallothionéines sont des protéines cellulaires ubiquistes dans le règne animal. Elles constituent des ligands privilégiés pour les ETM et leur rôle est double dans l'organisme : elles sont utilisées dans le maintient de l'homéostasie vis-à-vis des ETM essentiels (ex : Cu et Zn) et permettent la détoxication des ETM non essentiels (Ag, Cd et Hg) ou des essentiels lorsqu'ils sont présent en trop fortes concentrations (Amiard et al., 2006). Elles sont induites en quantités plus importantes lorsque les organismes sont soumis à un stress lié à l'exposition aux ETM et sont utilisées comme des biomarqueurs de défense des organismes (Amiard-Triquet et al., 2008). Chez les polychètes, leur induction a été mise en évidence en milieu naturel contaminé (Berthet et al., 2003 ; Perez et al., 2004 ; Rhee et al., 2007 ; Solé et al., 2009) ou au laboratoire (Won et al., 2008).

Afin d'évaluer l'utilisation de ce biomarqueur dans l'évaluation du stress que subissent les *Nereis succinea* lié à la présence d'ETM dans les sédiments de l'étang de Berre, la moitié des organismes prélevés durant la campagne de septembre 2008, ont été récupérés par le laboratoire IMEP-BBE pour la localisation des métallothionéines dans les tissus des organismes par immunofluorescence et leur quantification par le test ELISA (exprimée en µg de métallothionéines par mg de protéine cytosolique) selon les protocoles décrits par Moreau et al. (2008) (Figure 53).

V-2.7. Tests de génotoxicité

La présence de contaminants dans l'organisme peut entrainer des modifications de l'ADN (lésions, mutations géniques et chromosomiques) pouvant affecter le développement, la reproduction et la survie des populations. Les tests de génotoxicité permettent de quantifier ces modifications et constituent donc des biomarqueurs de dommage génétique (Amiard et Amiard-Triquet, 2008). Au cours de ce travail, trois tests ont été réalisés par C. Di Giogio et M. De Meo du LBME. Ces tests décrits par Aouadene et al. (2008) sont brièvement présentés ci-dessous.

Le **test des comètes** permet de détecter les cassures simple-brin ou double-brin sur l'ADN sous l'effet d'agents génotoxiques. Cette technique est basée sur la visualisation de la migration des fragments d'ADN des noyaux de cellules individuelles par électrophorèse sur gel d'agarose. L'observation des cellules au microscope à fluorescence permet de discerner les noyaux intacts sphériques, des noyaux lésés qui apparaissent sous forme de « comètes » (Figure 54-A). La mesure de l'intensité de fluorescence sur toute la longueur de la « comète » permet de calculer un indice de répartition de l'ADN entre la tête, qui représente la portion nucléaire non lésée, et la queue de la « comète », qui est constituée de fragments d'ADN lésé. Cet indice est exprimé en OTMχ2.µl^{-1} (Olive Tail Moment par µl de substance ajouté au milieu de culture) et est proportionnel à la quantité de lésions que l'ADN a subi.

Ce test peut être réalisé sur des cellules exposées *in vitro* à une substance potentiellement génotoxique ou directement *in vivo* à partir de cellules prélevées sur des organismes bioindicateurs exposés aux conditions environnementales.

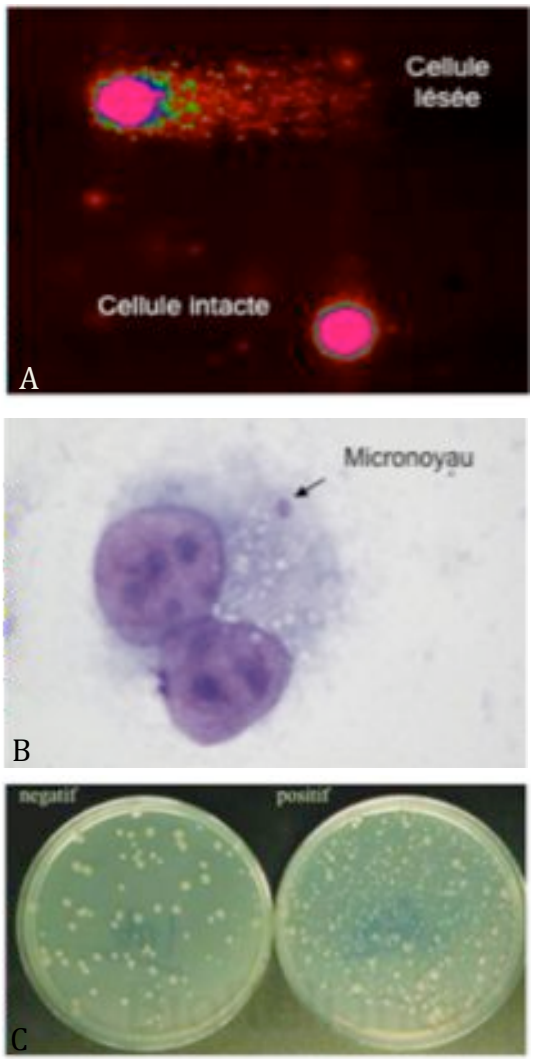


Figure 54: Illustration des trois tests génotoxiques. A) Visualisation au microscope à fluorescence d'une cellule intacte et lésée dans le test des comètes réalisée sur l'extrait EMS-pH6 le site VC. B) Visualisation d'un micronoyau dans une cellule au microscope dans le test des micronoyaux (source : Di Giorgio). C) Visualisation du développement de la souche *Salmonella typhimurium* sur un milieu de culture témoin (négatif) et après exposition à un agent mutagène présent dans l'inoculum de l'extrait EMS-pH4 du site VA (positif).

Le **test des micronoyaux** est un test de mutagénèse qui permet d'identifier les agents physiques ou chimiques clastogènes (cassures de chromosome) ou aneugènes (pertes de chromosomes), c'est à dire capables d'induire la formation de micronoyaux dans des cellules d'organismes vivants. Les micronoyaux sont des fragments de chromosomes ou des chromosomes entiers perdus par le noyau cellulaire au cours de la mitose et formant de petites entités bien individualisées dans le cytoplasme des cellules en interphase (Figure 54-B). Ils proviennent de cassures chromosomiques ou d'anomalies du fuseau mitotique et reflètent une action génotoxique directe ou un mécanisme épigénétique qui aboutissent tout deux à l'apparition de mutations chromosomiques stables et héréditaires.

L'activité génotoxique d'une substance est exprimée en nombre de micronoyaux énumérés par ml de milieu de culture (MNC.ml^{-1}).

Le **test d'Ames** (ou mutatest) est un test bactérien de mutation génique. Il utilise une batterie de souches de *Salmonella typhimurium* portant une mutation spécifique les rendant auxotrophes pour l'acide aminé histidine. Sous l'action d'un agent mutagène, cette mutation peut reverser vers le génotype sauvage et permettre le développement de ces souches sur un milieu de culture. Le test consiste à évaluer la capacité d'une substance à induire des réversions chez des souches *S. typhimurium* par comptage automatique du nombre de colonie sur un milieu de culture exposé à différentes concentrations d'une substance mutagène et un milieu témoin sans agent mutagène (Figure 54-C). Par traitement statistique (test de Dunnet et corrélation non linéaire) l'activité mutagène d'une substance est déterminée en révertants par µl de substance ajoutée dans le milieu de culture (rev.µl^{-1}).

Dans ce travail deux approches complémentaires ont été mises en œuvre pour caractériser l'activité génotoxique des sédiments :

- une approche indirecte où ces 3 tests ont été réalisés **sur les extraits de sédiments** EMS-pH4 et EMS-pH6 (4 sites prélevés en septembre 2008) représentant la gamme des concentrations d'ETM potentiellement extraites durant des processus de digestion. Si cette technique ne permet pas de traduire directement le stress que subissent les organismes, elle permet d'identifier si les contaminants potentiellement extraits durant ces processus de digestion sont capables d'induire des activités génotoxiques pour les organismes vivants et, dans certains cas, d'identifier les substances qui en sont responsables.

- une approche directe effectuée **sur des cœlomocytes** (cellules immunitaires) prélevées sur quelques organismes collectés en juin 2010. Seul le test des comètes a été réalisé dans cette approche. Ce travail permet de quantifier le stress environnemental global que subissent les organismes dans le milieu bien que dans ce cas il ne soit pas possible d'identifier le(s) composé(s) qui en sont responsable(s).

V-2.8. Calculs thermodynamiques

La spéciation des ETM dans les extraits EMS-pH4 et EMS-pH6 utilisés pour les tests de génotoxicité a été estimée au moyen du code de spéciation géochimique WHAM-6 (Tipping et al., 1998). Plus précisément, la complexation des ETM avec les ligands organiques ou inorganiques a été prise en compte afin d'estimer les proportions d'ETM libres qui sont les plus susceptibles d'être bioassimilés pendant les tests génotoxicologiques et d'induire une activité génotoxique. Ces calculs ont été réalisés avec comme paramètres d'entrée, le pH des solutions durant les tests génotoxiques (pH6 pour test d'Ames ; pH 7.4 pour les tests des micronoyaux et des comètes) et les concentrations totales dissoutes en Ca, Mg, Na, Cl, HCO_3^-, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni,

Pb, Zn, acétate (provenant de l'acide acétique ajouté pour l'ajustement des pH dans les extractions) et en acides fulviques (AF) et humiques (AH).

Les concentrations en AF et AH sont estimées à partir de deux valeurs extrêmes de matière organiques dissoute (MOD) dans les extraits (1 et 100 $mg.l^{-1}$) et en supposant que des rapports de AF/AH de 9/1 (Malcom, 1985). L'influence de la concentration en MOD sur les teneurs en ETM libres dans les solutions est négligeable (<5%) et ne sera pas discutée. Les concentrations en Cl sont estimées d'après la salinité des solutions, et celles de HCO_3^- à partir de la salinité et de la dissolution molaire de $CaCO_3$ obtenue à partir des concentrations en Ca extraites. La base de données par défaut de WHAM-6 a été complétée par l'ajout des constantes thermodynamiques de complexation des ETM avec l'acétate provenant de la base de données de MINTEQ (pas de données trouvées pour Al et As).

V-3 Résultats

V.3.1. Caractéristiques des sédiments

Les principales caractéristiques physiques et géochimiques des sédiments sont reportées dans le Tableau 18. Les sédiments sont majoritairement carbonatés (38-57% de $CaCO_3$) et fins (41-94% de f<63 µm). Les teneurs en COT varient entre 1.8 et 4.0%, les valeurs maximales étant généralement rencontrées dans l'étang de Vaïne.

En accord avec les résultats précédents (Partie III-3), les sites de l'étang de Vaïne présentent les plus fortes concentrations en ETM en Cd, Cr, Cu, Hg, Pb et Zn, pouvant atteindre jusqu'à 10 fois les valeurs du FGN pour Cd et Pb et entre 3 et 4 pour Cu, Hg et Zn (Tableau 18 et exemple de Cd, Hg et Pb dans la Figure 55). Pour ces ETM, les concentrations mesurées dans le Grand Etang sont significativement plus faibles et sont proches ou légèrement supérieures au FGN (< 3 fois le FGN). Notons cependant, deux particularités dans cette distribution :

- le site B8, dans l'anse de St-Chamas, qui présente les plus fortes concentrations en Hg mesurées dans l'étang (5.2 fois le FGN) (Figure 55).

- le site VA, dans le sud de l'étang de Vaïne, qui présente des concentrations proches de celles du Grand Etang pour la plupart des ETM.

Pour les autres ETM (As, Co et Ni), il n'existe pas de différences significatives entre l'étang de Vaïne et le Grand Etang et les concentrations sont proches des concentrations préindustrielles (<2 fois le FGN ; Tableau 18).

Tableau 18: Pourcentage de particules < 63 µm, COT, CIT (exprimé en % de $CaCO_3$) et concentrations totales en métaux dans la fraction < 63 µm des sédiments (± 1 écart type pour les deux réplicats). Les fonds géochimiques naturels (FGN) sont aussi reportés (Cf Chapitre III).

Sites	f<63µm (%)	$CaCO_3$ (%)	COT (%)	Fe ($mg.g^{-1}$)	Al ($mg.g^{-1}$)	Mn ($\mu g.g^{-1}$)	As ($\mu g.g^{-1}$)	Cd ($\mu g.g^{-1}$)	Co ($\mu g.g^{-1}$)	Cr ($\mu g.g^{-1}$)	Cu ($\mu g.g^{-1}$)	Hg ($\mu g.g^{-1}$)	Ni ($\mu g.g^{-1}$)	Pb ($\mu g.g^{-1}$)	Zn ($\mu g.g^{-1}$)
RN	90	38	1.88	20±2	45.5±0.7	426±35	6.3±0.2	0.25±0.05	7.8±0.8	56±3	21±2	0.13±0.01	29±3	16.7±0.7	82±6
B1	70	46	2.07	20.4±0.2	39.8±0.7	505±3	10.4±0.4	0.23±0.01	7.5±1.1	43±3	16.8±0.6	0.068±0.002	26.0±0.4	15.7±1.0	90±7
B2	51	49	2.66	19.3±0.3	37.9±0.1	372±4	8.4±1.3	0.29±0.09	6.4±0.2	40±1	28±1	0.127±0.003	22±3	25.5±0.8	125±22
B3	91	44	1.76	27.4±0.3	60.2±0.6	579±10	8.9±2.1	0.28±0.10	7.1±0.2	58±1	23±2	0.130±0.003	32±5	21±3	107±23
B5	68	53	3.55	18.9±0.5	41.7±0.3	410±11	7.6±1.7	0.36±0.10	6.8±0.3	46±3	21±3	0.147±0.004	26±5	22±2	122±13
B7	41	50	2.23	15.1±0.1	31.3±0.3	349±2	7.9±1.4	0.36±0.12	5.3±0.1	40±3	19±4	0.121±0.003	20±4	24±2	102±28
B8	85	45	2.12	21.2±0.5	45.9±0.3	448±10	6.8±0.7	0.37±0.14	6.8±0.5	52±4	25±1	0.725±0.019	29±1	26.8±0.1	120±18
B9	54	49	2.24	16.1±0.7	32.8±0.2	348±15	8.6±0.9	0.34±0.11	5.27±0.03	41.5±0.9	20±2	0.154±0.004	21±3	25.6±0.5	112±39
B12	69	57	2.98	16.7±0.2	38.4±0.3	307±6	5.8±1.9	0.32±0.10	6.0±0.3	43.1±0.1	22±4	0.128±0.003	21.4±0.8	22±4	114±33
B13	81	51	2.20	18.2±0.3	33.6±0.1	384±3	5.6±0.7	0.24±0.08	5.68±0.03	44.7±0.6	19±2	0.085±0.002	24±2	16.4±1.0	121±35
VA	81	42	1.82	9.9±0.9	23±1	267±21	4.8±0.2	0.49±0.08	5.4±0.5	46±1	17±1	0.15±0.01	16.9±0.1	46±2	72±4
VC	88	44	3.17	14.2±1.2	29.7±0.5	262±15	7.7±0.3	0.75±0.09	7.3±0.7	77±6	29±4	0.25±0.02	30.5±0.8	47±1	121±6
VN	59	49	3.60	15.4±0.9	31.4±0.3	289±13	8.9±0.4	0.68±0.06	7.8±0.8	74±1	30±1	0.27±0.01	31.8±0.3	51±2	166±13
B10	86	54	3.70	19.6±0.1	35.3±0.3	303±3	10±2	1.07±0.35	7.5±0.2	72±4	35±5	0.317±0.008	34±5	98±13	239±22
B11	94	43	4.07	21.0±0.4	37.7±0.3	329±6	11.9±0.8	1.35±0.32	8.2±0.1	100±3	44±1	0.428±0.011	36±1	74±0.7	220±52
FGN							5.6±2.0	0.12±0.01		47±10	11±2	0.14±0.03	18±3	11±4	80±28

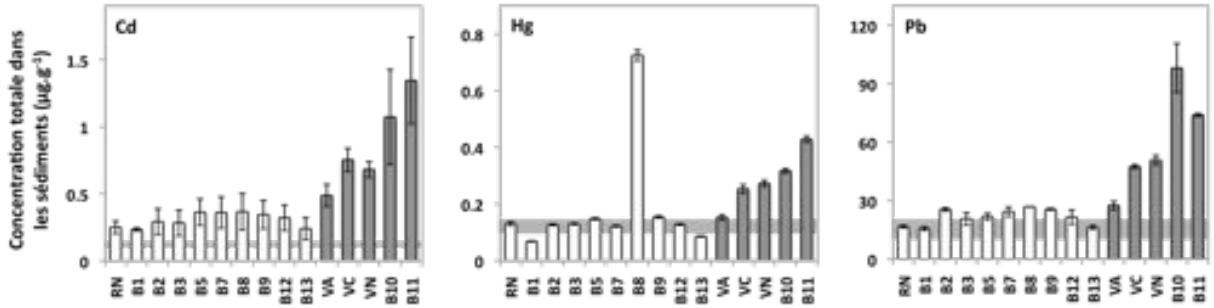


Figure 55: Concentrations totales en Cd, Hg et Pb dans les sédiments de surface dans le Grand Etang (barres blanches) et dans l'étang de Vaïne (barres grises) échantillonnés en septembre 2008 et juin 2010. La barre horizontale représente le FGN (Chapitre III).

V.3.2. Estimation des fractions labiles des ETM par extractions chimiques

Les concentrations des ETM extraits (sauf Hg qui n'a pas été analysé dans les extraits) des sédiments varient fortement selon l'extractant utilisé. L'extractant EMS-pH6 est l'extractant le plus faible, avec des concentrations en ETM extraits qui sont entre 2 et 100 fois plus faibles que celles extraites par EMS-pH4, EDTA ou ascorbate et correspondent à moins de 10% de la teneur totale en ETM dans les sédiments (Tableau 19). Pour les autres extractants, les concentrations extraites varient selon l'ETM considéré mais restent relativement constantes pour chaque extractant entre les différents sites (Tableau 19). Cela nous permet d'identifier plusieurs groupes d'ETM :

- Cd et Pb qui sont fortement extraits par l'EDTA et EMS-pH4 (entre 30 et 87% des teneurs totales) et très faiblement ou non quantifiables par l'ascorbate et EMS-pH6.

- Cu qui est significativement extrait (38%) par l'EDTA alors que son extraction par EMS-pH4, EMS-pH6 et ascorbate est très faible ou non quantifiable.

- Zn qui est fortement extrait (62%) par EMS-pH4 et plus faiblement (<30%) par EDTA ou ascorbate.

- As, Co, Cr et Ni pour lesquels aucune différence significative n'est observée concernant l'efficacité d'extraction entre l'EMS-pH4, l'ascorbate et l'EDTA.

En terme de concentrations labiles et potentiellement biodisponibles dans les sédiments, quelque soit l'extractant utilisé, les sites de l'étang de Vaïne présentent les valeurs les plus élevées en Cd, Cr, Pb et dans une moindre mesure Zn (exemple de Cd, Cr et Pb dans la Figure 56). Pour As, Co, Cu et Ni aucune différence significative n'est observée (résultats non montrés).

Tableau 19: Pourcentage moyen ± 1 écart-type des éléments majeurs et traces extraits dans les sédiments par les extractions à EMS-pH4, EMS-pH6, EDTA et Ascorbate classé par ordre décroissant pour EMS-pH4.

	EMS-pH4 (n=4)	EMS-pH6 (n=4)	EDTA (n=15)	ASCORBATE (n=11)
ELEMENTS MAJEURS				
Ca	85±7	33±4	106±11	3±1
Mn	76±10	20±2	63±9	6±3
Fe	16±4	<1	12±3	12±3
Al	<1	<1	<1	<1
ELEMENTS TRACES				
Pb	87±25	2±1	66±12	3±2
Zn	62±17	4±1	17±5	27±9
Cd	60±14	<1	29±13	<1
As	28±10	2±1	18±4	29±5
Co	18±5	8±3	18±6	15±3
Ni	16±6	5±2	11±4	12±4
Cr	6±3	<1	4±2	5±3
Cu	3±2	<1	38±10	<1

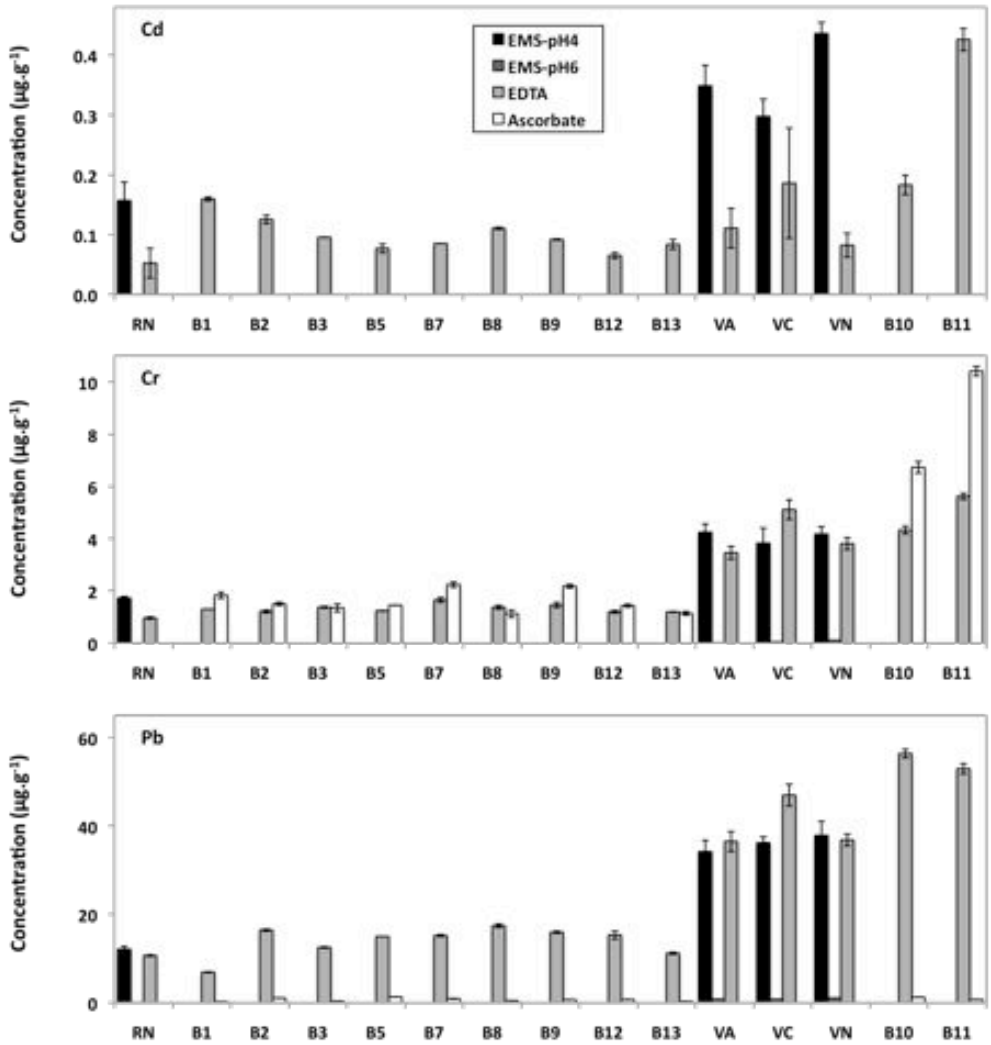


Figure 56: Concentrations labiles de Cd, Cr et Pb dans les sédiments de surface prélevées en septembre 2008 (RN, VA, VC et RN) et juin 2010 (B1, B2, B3, B5, B7, B8, B9, 10, B11, B12 et B13) estimées par des extractions chimiques par EMS-pH4, EMS-pH6, EDTA et ascorbate. Les extractions EDTA ont été effectuées sur les 15 sites, les extraction EMS-pH4 et EMS-pH6 uniquement sur les sites prélevés en septembre 2008 et les extractions ascorbate uniquement sur les sites prélevés en juin 2010.

V.3.3. Estimation des fractions des ETM potentiellement biodisponibles par les DGT

Les résultats de la technique des DGT obtenus dans le cadre de ce travail n'ont pu être directement utilisés pour estimer la biodisponibilité des ETM pour les organismes benthiques dans le milieu naturel. En effet, la manipulation des sédiments a fortement modifié les conditions biogéochimiques dans le sédiment et s'est très certainement accompagnée par un changement de la biodisponibilité des ETM par rapport aux conditions in situ. Cependant, l'utilisation des DGT dans les sédiments étant en cours de développement, les observations obtenues dans ce travail sont intéressantes d'un point de vue méthodologique (ex : calibration de modèle d'interprétation des cinétiques de remobilisation des ETM). Elles sont abordées dans une partie spécifique reportée à la fin de ce Chapitre.

V.3.4. Concentrations en ETM dans les Nereis succinea

Les concentrations en majeurs (Al, Fe, Mn, Ca, P, S et Mg) et en ETM dans les polychètes présentent de fortes variations entre les sites (Figure 57). Pour les majeurs, les coefficients de variations relatifs (écart-type/moyenne) varient de 14% pour P à 70% pour Al.

Pour les ETM, les coefficients de variations relatifs se situent entre 55 et 100 % pour Cd, Cr, Cu, Hg et Pb, entre 28 et 40% pour As, Co, Ni et Zn. Pour As, Co, Ni et Zn cette variabilité est indépendante de la localisation des sites et aucune différence significative n'est observée entre l'étang de Vaïne et le Grand Etang (Figure 57). A l'opposé, pour Cd, Cr, Cu, Hg et Pb, les très fortes variabilités peuvent être expliquées par des sites présentant des concentrations dans les tissus des organismes au moins 2 fois supérieures aux autres sites (Figure 57) :

- sites VA, VC et B11 pour Cd,
- site VC pour Cr et Cu,
- sites VC et B8 pour Hg
- sites VA et VC pour Pb.

Des mesures d'ETM dans les tissus de *Nereis succinea* ne sont pas disponibles dans la littérature et nous avons comparé les concentrations mesurées dans ce travail avec celles reportées pour un polychète très similaire et largement étudié, *Nereis diversicolor* (Bryan et Hummerstone, 1973 ; Bryan et Hummerstone, 1977 ; Bryan et al., 1980 ; Langston et al., 1980 ; Luoma et Bryan, 1982 ; Bryan et Langston, 1992 ; Saiz-Salinas et al., 1996 ; Baeyens et al., 1997 ; Diez et al., 2000 ; Berthet et al., 2003 ; Virgilio et al., 2003 ; Frangipane et al., 2005 ; Villares et al., 2005 ; Amiard et al., 2007 ; Idardare et al., 2008 ; Solé et al., 2009). Les gammes de concentrations mesurées ici pour la plupart des ETM sont proches des plus faibles concentrations reportées dans la littérature (Figure 57). Les sites présentant des niveaux plus élevés en Cd (VA, VC, B11), Cr (VC), Pb (VA et VC) et Hg (VC et B8) correspondent aux valeurs typiquement rencontrées dans

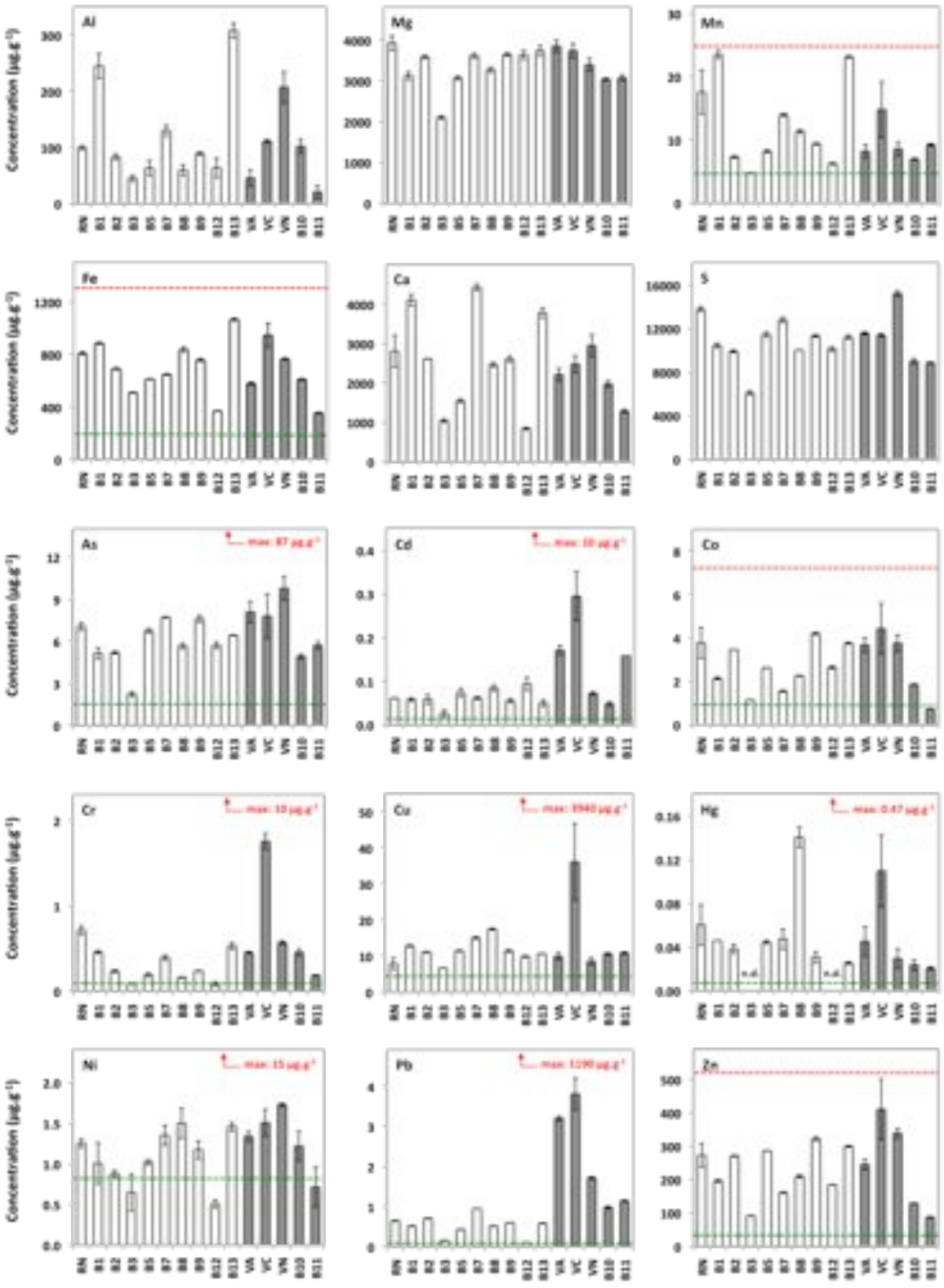


Figure 57: Concentrations en Al, Mg, Mn, Fe, Ca, S et en ETM dans les polychètes *Nereis succinea* prélevés dans le Grand Etang (barres blanches) et dans l'étang de Vaïne (barres grises). Les droites horizontales en pointillé représentent les valeurs minimales (vert) et maximales (rouge) reportées dans la littérature pour le polychète *Nereis diversicolor*. Lorsque les valeurs sortent de la gamme de l'échelle des ordonnées, la valeur est reportée en rouge sur la graphique.

des sites côtiers modérément à fortement contaminés (Diez et al., 2000 ; Virgilio et al., 2002 ; Amiard et al., 2007 ; Idardare et al., 2008 ; Coelho et al., 2008). Zn et Co se distinguent toutefois puisque ce sont les seuls ETM qui présentent des concentrations réparties sur l'ensemble de la gamme reportée dans la littérature pour des sites correspondant à des niveaux de contamination très variables, de faiblement à extrêmement contaminés (Bryan et Hummerstone, 1973 ; Bryan et al., 1980 ; Diez et al., 2000 ; Amiard et al., 2007 ; Idardare et al., 2008).

V.3.5. Induction de métallothionéines dans les organismes

Les travaux réalisés par X. Moreau et L. De Jong-Moreau sur les organismes prélevés en septembre 2008 (sites RN, VA, VC et VN) montrent que les métallothionéines sont présentes uniquement dans le cytoplasme des cellules épithéliales des tubes digestifs des polychètes provenant du site VA (Figure 58). Cette observation indique que l'absorption des ETM par ces organismes se produit lors de l'ingestion de sédiment en accord avec les travaux de Wang et Fisher (1999). Cependant, les concentrations mesurées en métallothionéines sur VA sont relativement faibles (16 $\mu g.g^{-1}$ de protéines) comparées à celles reportées dans la littérature pour *Nereis succinea* (35-64 $\mu g.g^{-1}$; Rhee et al., 2007) mais elles sont du même ordre de grandeur que celles données pour *Nereis diversicolor* (7.6-24.7 $\mu g.g^{-1}$; Perez et al., 2004 ; Solé et al., 2009) prélevés dans des sites présentant différents gradients de contamination en ETM.

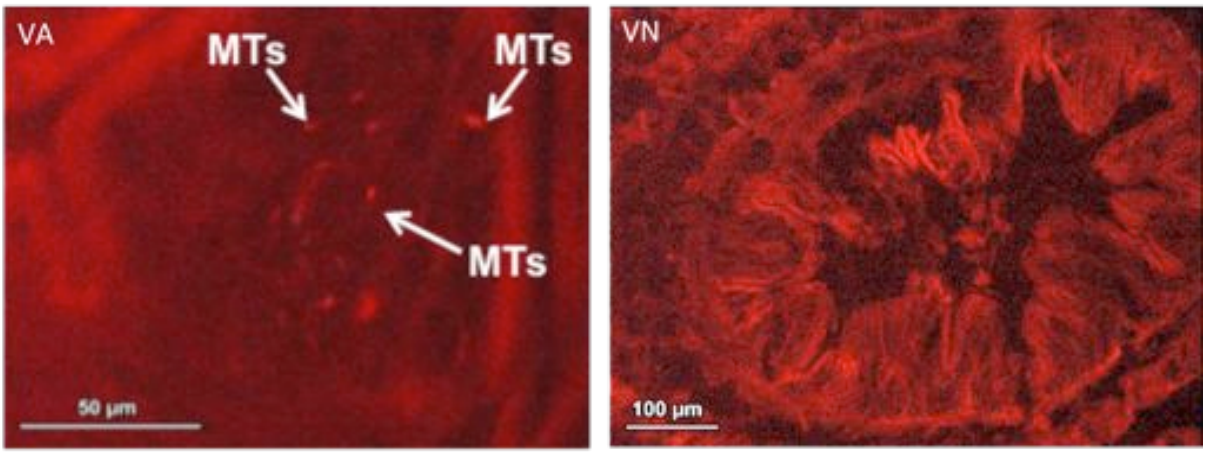


Figure 58: Visualisation de métallothionéines (MTs) dans une cellule épithéliale du tube digestif d'un organisme prélevé dans le site VA par immunofluorescence (image de gauche). Les métallothionéines ne sont pas observées dans les autres sites (exemple d'un organisme prélevé dans le site VN dans l'image de droite).

V.3.6. Activités génotoxiques des sédiments

V-3.6.1. Activités génotoxiques des extraits de sédiments EMS-pH4 et EMS-pH6

Les activités génotoxiques sur les extraits EMS-pH6 et EMS-pH4 des 4 sédiments de surface prélevés en septembre 2008 varient selon les extraits et selon les tests. Les résultats normalisés par rapport aux quantités de sédiments utilisés dans les extraits (Tableau 20) montrent :

- des activités mutagènes (test d'Ames) dans le site RN pour les extractions par EMS-pH6 et dans le site VA pour les extractions EMS-pH4.

- une bonne correspondance entre les test des comètes et des micronoyaux qui indiquent des activités génotoxiques et clastogènes/aneugènes dans les sites VA et VC pour les extractions par EMS-pH6 et dans les sites RN, VA et VC pour les extractions EMS-pH4. Les plus fortes activités sont observées pour le site VC dans les extraits EMS-pH6 pour le test des comètes et dans les extraits EMS-pH4 pour le test des micronoyaux.

- l'absence d'activité génotoxique dans les extraits des sédiments du site VN.

Ces tests étant réalisés pour la première fois sur des extraits de sédiments comprenant un mélange de contaminants ne peuvent être discutés par rapport à la littérature. Cependant, ils indiquent clairement que la mixture de composés extraite des sédiments par l'EMS-pH4 et l'EMS-pH6 présente des composés génotoxiques.

Tableau 20: Activités mutagènes (test d'Ames), génotoxiques (tests des comètes) et clastogènes/aneugènes (tests des micronoyaux) mesurée dans les extraits de sédiments à EMS-pH4 et EMS-pH6. Les activités sont rapportées par µg de sédiments. nd. = non détectée.

		Test d'Ames Activité mutagène (rev.µg^{-1})	Test des Comètes Activité génotoxique (OTMχ2.µg^{-1})	Test des micronoyaux Activité clastogène/aneugène (MNC.µg^{-1})
EMS-pH6	RN	517.4	n.d.	n.d.
	VA	n.d.	0.9	6.4
	VC	n.d.	4.2	5.4
	VN	n.d.	n.d.	n.d.
EMS-pH4	RN	n.d.	25.5	313.9
	VA	369.5	63.6	523.6
	VC	n.d.	53.2	625.9
	VN	n.d.	n.d.	n.d.

V-3.6.2. Activités génotoxiques dans Nereis succinea

Ce travail a été réalisé uniquement sur des organismes provenant des sites B9, B10 et B11 par le test des comètes. Les cœlomocytes présentent des lésions de L'ADN relativement similaires dans les sites B9 et B10 et significativement supérieures dans le site B11 (Figure 59). Aucune donnée similaire n'existe dans la littérature ce qui limite la discussion sur ces niveaux de génotoxicité, mais nous pouvons affirmer que les organismes du site B11 sont clairement plus exposés à un stress environnemental que les organismes des sites B9 et B10.

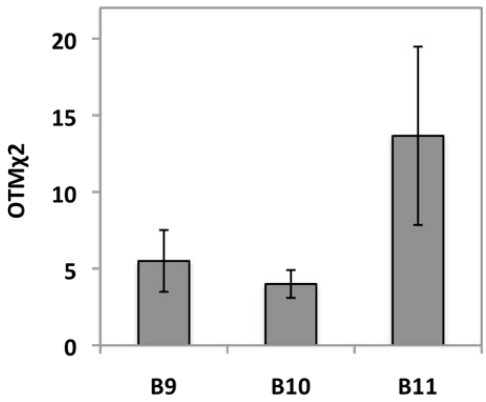


Figure 59: Activités génotoxiques moyennes ± un écart-type mesurées par le test des comètes sur des cœlomocytes prélevés dans des organismes (n=5) collectés sur les sites B9, B10 et B11.

V-4 Discussion

Dans le but de déterminer si les ETM présents dans les sédiments de l'étang de Berre pouvaient constituer un risque pour les organismes benthiques, nous avons mené des travaux complémentaires sur les sédiments de surface et l'organisme cible *Nereis succinea.* A partir des résultats obtenus nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette discussion à :

1) l'estimation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments en comparant les concentrations labiles en ETM par les différents extractants et les teneurs bioaccumulées dans les organismes,

2) l'évaluation du stress potentiel auquel ces organismes sont exposés,

3) la possible implication des ETM dans la dégradation des populations benthiques.

V-4.1. Estimation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments

V.4.1.1. Relation entre les concentrations en ETM dans les sédiments et les organismes

La représentativité des concentrations potentiellement labiles des ETM dans les sédiments obtenues par la technique des extractions chimiques vis-à-vis de la fraction biodisponible pour les organismes est généralement évaluée en comparant ces concentrations labiles avec celles accumulées dans les organismes. Une corrélation directe entre les ETM bioaccumulés et le réservoir labile d'ETM dans les sédiments repose sur deux hypothèses : 1) la technique utilisée est directement représentative ou proportionnelle à la concentration en ETM biodisponible dans les sédiments, et 2) l'organisme accumule les ETM proportionnellement à leurs concentrations biodisponibles dans les sédiments (pas de régulation ou variation temporelle).

Dans la littérature, la comparaison entre les concentrations labiles en ETM dans les sédiments (estimées par une technique d'extraction, généralement HNO_3 ou HCl 0.5 ou 1 N) et les concentrations accumulées par des organismes benthiques font apparaître 3 cas de figures :

- (i) des cas où des corrélations linéaires directes sont observées et qui indiquent que les deux hypothèses énoncées précédemment sont satisfaites (Bryan et Hummerstone, 1977 ; Luoma et Bryan, 1982 ; Bryan et Langston, 1992 ; Amiard et al., 2007).

- (ii) des cas où de telles corrélations ne sont mises en évidence que lorsque les concentrations en ETM extraites sont normalisées par rapport à des phases porteuses potentielles pour les ETM dans les sédiments tels que Fe pour As (Langston, 1980) ou Pb (Luoma and Bryan, 1978), la matière organique pour Hg (Langston, 1982) ou les AVS pour Cd (Di Toro et al., 1990). Dans ce cas, la nécessité de normaliser traduit la faible représentativité de l'extractant pour la fraction biodisponible (hypothèse 1 non satisfaite) mais que le rôle de l'organisme dans l'assimilation des ETM est secondaire (hypothèse 2 satisfaite).

- (iii) des cas où aucune corrélation n'est observée (Villares et al., 2005; Frangipane et al., 2005 ; Amiard et al., 2007). Plusieurs facteurs sont alors généralement proposés tels que la faible sélectivité de l'extractant et/ou le rôle joué par l'organisme dans l'assimilation des ETM (hypothèses 1 et 2 non satisfaites).

Dans ce travail, nous avons testé plusieurs extractants, supposés être plus sélectif que HCl ou HNO_3, et qui sont l'EDTA (McCready et al., 2003), EMS-pH4 et EMS-pH6 (Amiard et al., 2007) et pour la première fois dans un travail sur l'estimation de la biodisponibilité, l'ascorbate. La technique des DGT, initialement utilisée dans le même but s'est révélée inappropriée dans ce travail (Cf ci-après). La comparaison des concentrations en ETM extraites ou totales dans les sédiments avec celles accumulées dans les organismes ne fait apparaître aucune corrélation linéaire directe, que ce soit avec ou sans normalisation avec les phases porteuses potentielles Fe, COT, S et Mn (résultats non montrés). De plus, il ressort clairement que les sites présentant les plus fortes (ou faibles) concentrations dans les organismes ne correspondent pas à ceux présentant les plus fortes (ou faibles) concentrations en ETM labiles extraites des sédiments (exemple de Cd, Cr, Pb et Zn extraits par l'EDTA, Figure 60). Ces différences positionnent ces résultats dans le 3ème cas de figure énoncé plus haut : soit les techniques d'extraction utilisées ne traduisent pas la fraction réellement biodisponible, soit il existe un contrôle de l'accumulation des ETM par des mécanismes biologiques.

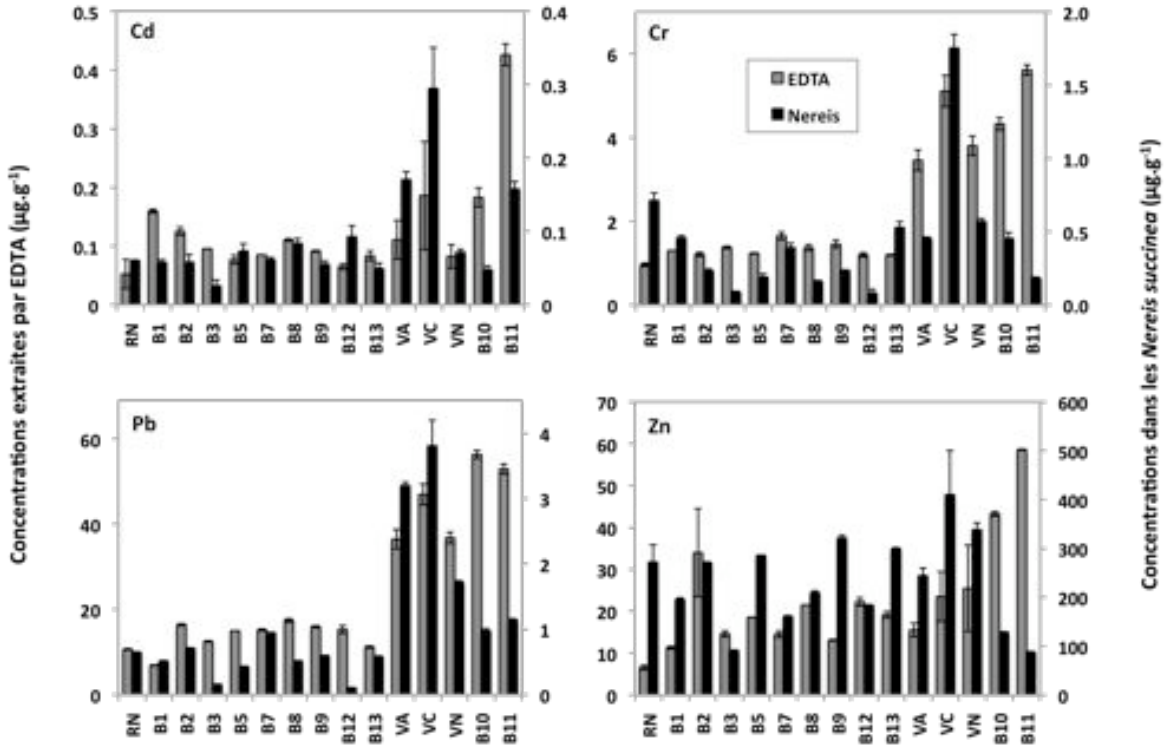


Figure 60: Comparaison entre les concentrations en Cd, Cr, Pb et Zn extraites par EDTA et mesurées dans les *Néréis succinea*.

La comparaison entre ce travail et ceux montrant des corrélations linéaires cités plus haut permet de souligner deux principales différences :

- la gamme de concentrations labiles des ETM dans les sédiments. Dans les travaux pour lesquels des corrélations ont pu être mises en évidence, cette gamme est très importantes allant de sites faiblement à extrêmement contaminés avec un rapport de concentrations labiles maximales et minimales la plupart du temps >100 (jusqu'à 350 pour As et Cu ; Bryan et Langston, 1992). Dans l'étang de Berre, les sédiments étudiés sont faiblement à modérément contaminés avec des rapports maximum/minimum en ETM labiles <10.

- la gamme de concentrations des ETM dans les polychètes étudiés. Excepté pour Zn et Co, les concentrations en ETM dans les organismes de l'étang de Berre présentent des gammes beaucoup plus faibles et sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux valeurs maximales reportées dans les travaux cités ci-dessus.

Ceci indique que des corrélations linéaires entre les concentrations en ETM dans les sédiments et dans les organismes ne peuvent être observées que lorsque de larges gammes de contamination des sédiments sont étudiées. Dans ces cas, le facteur qui contrôle la bioaccumulation est le niveau de contamination (la bioaccumulation est forte car les concentrations en ETM sont aussi très élevées). Les facteurs géochimiques influençant la spéciation dans les sédiments (ex : nature de la phase porteuse) jouent un rôle secondaire (ou

pouvant être pris en compte par des méthodes de normalisation) et les facteurs biologiques sont négligeables pour la plupart des ETM. Pour les sites présentant des concentrations labiles plus faibles le lien entre concentrations en ETM dans les sédiments et concentrations dans les organismes apparaît plus complexe. Son interprétation nécessite alors de prendre en compte à la fois les facteurs géochimiques mais aussi les mécanismes biologiques contrôlant la bioaccumulation des ETM dans les organismes qui sont le plus souvent ignorés.

V.4.1.2. Distribution des ETM dans les organismes par µXRF

La distribution des éléments majeurs (Ca, S, P, Fe) et traces (Zn, Br) dans les organismes qui ont pu être détectés par µXRF montre que ces éléments sont préférentiellement localisés dans certaines zones ou tissus (Figure 61) :

- P et S sont essentiellement localisés dans le tégument, en accord avec leur présence comme éléments essentiels dans la matrice biologique.

- Fe et Ca sont présents dans le bol alimentaire, dans certaines parties des crochets et dans le tégument. Le Fe se visualise aussi très bien dans les sédiments contenus dans le tube digestif (organisme non purgé).

- Br et Zn sont fortement accumulés dans les crochets mais suivant une distribution opposée : Br est présent dans la base et le centre des crochets alors que Zn est uniquement dans les extrémités. Br est aussi présent sous forme de trace dans le tégument.

La présence de Fe, Ca, Br et Zn dans les crochets de *Nereis succinea* correspond bien aux observations reportées dans la littérature pour les polychètes du genre *Nereis*. Dans les espèces *Nereis limbata*, *Nereis diversicolor* et *Nereis virens*, les crochets sont composés en moyenne à 90% de protéines (glycerine, Histidine), 8% d'halogène (Cl, Br, I) et de nombreux composés inorganiques tels que Ca, Fe et Zn (Elfman et al., 1999). L'opposition entre les distributions de Br et Zn que nous observons est aussi reportée par plusieurs études et est attribuée à des rôles différents dans la structure des crochets (Lichtenegger et al., 2003 ; Broomell et al., 2006 ; Broomell et al., 2008). Les fortes accumulations de Zn dans les crochets ont été démontrées comme le facteur prépondérant, en association avec l'histidine et Cl, dans la sclérotisation des crochets pour en augmenter la dureté. Les concentrations moyennes de Zn sont de 2% (Bryan et Gibbs, 1979 ; Lichtenegger et al., 2003 ; Rubin et al., 2010), mais en accord avec nos observations, il a été montré particulièrement accumulé dans les extrémités des crochets où il peut atteindre des concentrations de 10% (Elfman et al., 1999 ; Broomell et al., 2008 ; Rubin et al. 2010). Dans les *Nereis sp.* les crochets sont donc une zone de stockage importante de Zn pouvant constituer plus de 40% du Zn total dans l'organisme (Bryan et Gibbs, 1979).

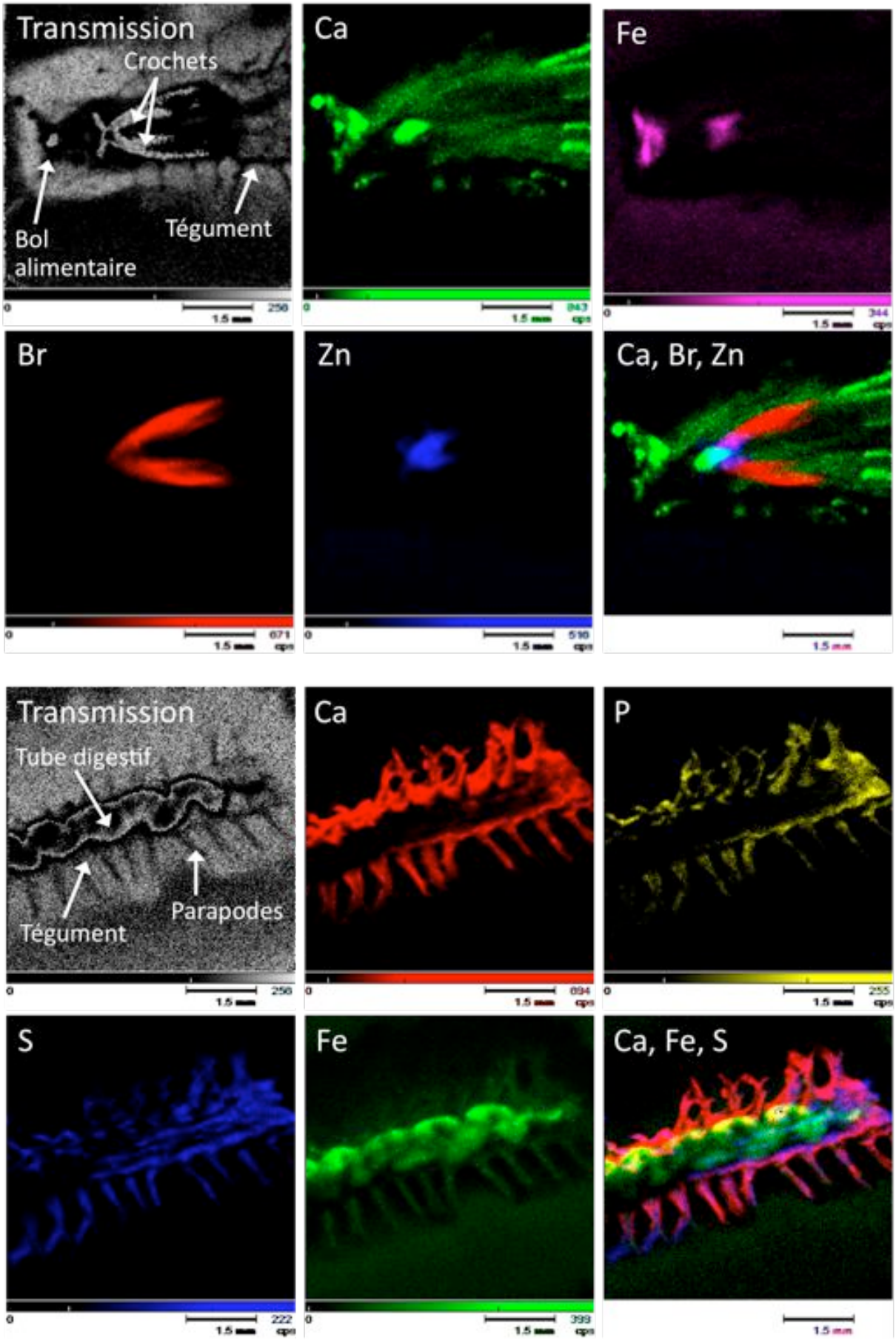


Figure 61: Image en transmission et cartographie élémentaire de la tête (6 images du haut) et du corps (6 images du bas) d'un polychètes *Nereis succinea*, obtenue auprès de P. Chaurand, L. De Jong-Moreau et X. Moreau.

Les variables biologiques pouvant influencer les teneurs en éléments dans les organismes sont la taille, l'âge, le cycle saisonnier, le sexe mais aussi la présence de mécanismes de régulation et ou d'accumulation. Pour des individus de la même espèce présentant les mêmes caractéristiques biologiques, les concentrations totales en éléments majeurs ne sont pas censées varier. Or, les concentrations totales en Fe, Ca, P, S mesurées dans *Nereis succinea* montrent de fortes variabilités entre les sites (Figure 57) et suggèrent donc que la taille ou le développement des tissus dans lesquels ces éléments sont localisés sont variables entre les organismes des différents sites.

Il est aussi probable que les variations observées des concentrations totales en ETM dans les organismes soient en partie associées à des variations physiologiques. Cette observation est par ailleurs appuyée par les plus faibles concentrations en ETM mesurées dans les organismes des sites B3, B12 et/ou B11 qui présentent aussi les plus faibles concentrations pour la plupart des éléments majeurs alors qu'ils ne correspondent pas aux sites présentant les plus faibles concentrations totales ou labiles dans les sédiments (Figure 57).

Ces observations indiquent que la distribution des ETM dans les organismes de l'étang de Berre est au moins en partie contrôlée par des variables biologiques (taille, âge, sexe de l'organisme) et pas uniquement par des variables géochimiques (concentration labiles en ETM dans les sédiments).

V.4.1.3. Relations inter-éléments dans les organismes

Afin d'identifier si ces variabilités biologiques peuvent influencer les concentrations totales mesurées dans les organismes nous avons testé leurs corrélations. La matrice de corrélation obtenue (Tableau 21) permet de mettre en évidence certaines associations inter-éléments avec parmi les plus significatives :

- des corrélations entre Fe, Ca, (r^2 = 0.71) ainsi qu'entre P et S (r^2 = 0.85) en accord avec leurs distributions similaires dans les tissus des organismes (Figure 61).

- des corrélations entre Al, Mn et Ca ou Fe (r^2 > 0.73) indiquant que Al et Mn sont probablement associés dans les mêmes tissus que Fe et Ca (bol alimentaire, certaines parties des crochets et tégument).

- des corrélations entre Co et Zn (r^2=0.93 ; Figure 62) indiquant une probable association de Co et Zn dans les crochets.

- entre As et S (r^2=0.91 ; Figure 62) indiquant une probable accumulation de As dans le tégument.

Pour les autres ETM (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni et Pb), aucune corrélation claire avec un élément mesuré par µXRF n'est observée.

Tableau 21: Matrice de corrélation de Pearson pour les concentrations totales en majeurs et ETM dans les organismes *Nereis succinea*. Les lignes et colonnes grisées correspondent aux éléments ayant pu être localisés dans les tissus des organismes par µXRF. Les valeurs en gras correspondent aux corrélations significatives au seuil de 0.05.

	Ca	Mg	P	S	Al	Fe	Mn	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Ca	1															
Mg	0.41	1														
P	0.33	**0.64**	1													
S	**0.53**	**0.70**	**0.85**	1												
Al	**0.74**	0.22	0.23	0.39	1											
Fe	**0.71**	0.37	0.14	0.41	**0.73**	1										
Mn	**0.76**	0.36	0.23	0.33	**0.76**	**0.75**	1									
As	0.39	**0.72**	**0.79**	**0.91**	0.24	0.30	0.16	1								
Cd	-0.16	0.33	0.11	0.10	-0.24	0.04	0.01	0.36	1							
Co	0.25	**0.72**	0.32	**0.60**	0.30	**0.59**	0.23	**0.62**	0.28	1						
Cr	0.29	0.41	0.22	0.37	0.27	**0.56**	0.40	0.43	**0.71**	**0.54**	1					
Cu	0.16	0.26	-0.02	0.08	0.01	0.41	0.23	0.24	**0.78**	0.29	**0.79**	1				
Hg	-0.01	0.13	-0.16	-0.02	-0.23	0.38	0.11	-0.01	0.42	0.14	0.37	**0.67**	1			
Ni	**0.60**	0.44	0.48	**0.68**	0.46	**0.71**	0.37	**0.70**	0.20	**0.52**	**0.54**	0.36	0.39	1		
Pb	0.07	0.39	0.16	0.30	-0.05	0.19	0.01	**0.54**	**0.85**	0.44	**0.76**	**0.63**	0.25	**0.50**	1	
Zn	0.30	**0.62**	0.36	**0.65**	0.35	**0.66**	0.28	**0.68**	0.37	**0.93**	**0.63**	0.47	0.26	**0.60**	0.47	1

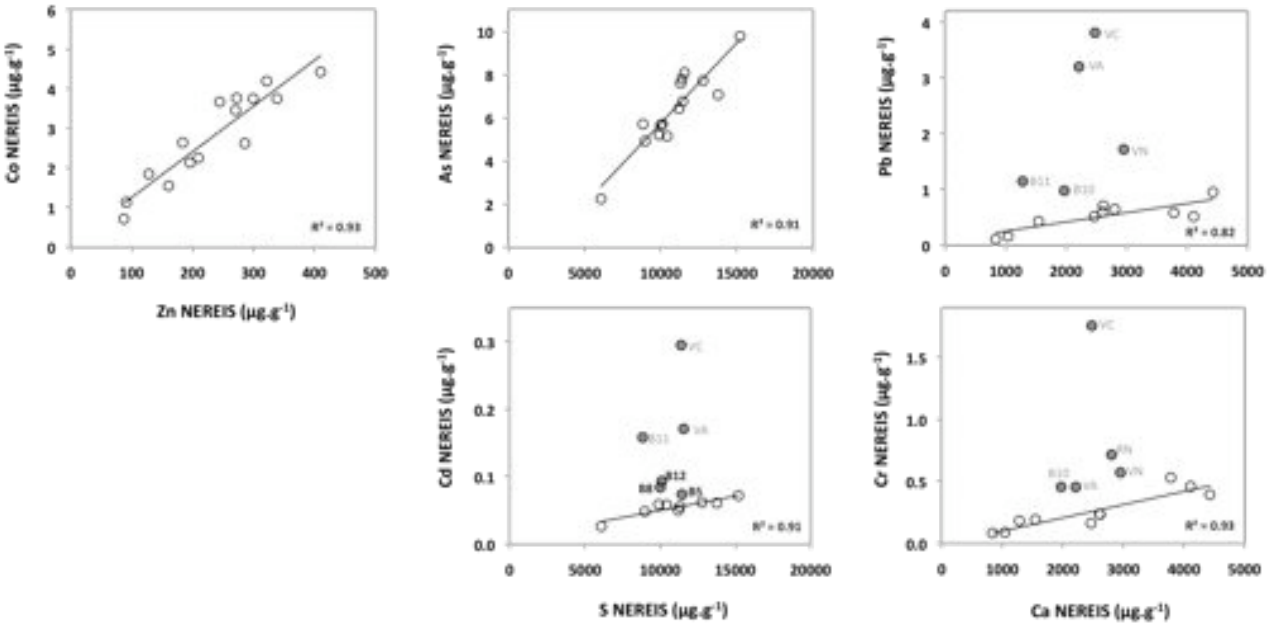


Figure 62: Exemples de corrélations significatives et coefficients de corrélation de Pearson obtenus pour les concentrations totales en éléments dans les tissus des organismes *Nereis succinea*. Les points grisés sont exclus de la régression.

Le cas de Co et Zn

Les concentrations en Zn et Co présentent des variations dans les organismes qui ne peuvent être attribuées à des variations des teneurs totales ou labiles dans les sédiments. Etant donné la forte accumulation de Zn observée dans les crochets, nous proposons que ces variations soient uniquement associées à l'état de sclérotisation ou de la taille des crochets. Cela signifie que la bioaccumulation de ces deux éléments n'est pas supérieure dans les sites présentant des

concentrations labiles plus importantes dans les sédiments et que, par conséquent, ces deux éléments sont régulés par les organismes. Ceci est appuyé par le fait que les concentrations de ces deux éléments dans les organismes de l'étang de Berre sont comprises dans la gamme de variations reportées dans la littérature provenant de milieux très faiblement à extrêmement contaminés.

Par ailleurs, de nombreuses études ont reporté la capacité de plusieurs polychètes à réguler Zn (ex : Bryan et Hummerstone, 1973 ; Berthet et al., 2003 ; Amiard et al., 2007). Bien qu'une telle régulation n'ait pas été testée à ce jour pour *Nereis succinea*, les résultats obtenus dans cette étude montrent que la régulation de Zn, mais aussi celle de Co, est fortement probable.

Le cas de As

La corrélation entre As et S (Figure 62) indique que les concentrations en As dans les organismes sont probablement contrôlées par les proportions relatives du tégument dans les organismes et ce, quelque soit les concentrations totales ou labiles de As dans le sédiment. De plus, les concentrations en As bioaccumulées reportées ici sont parmi les plus faibles valeurs reportées dans la littérature pour *Nereis diversicolor* alors que la capacité d'accumulation d'As dans plusieurs espèces de polychètes ayant été mise en évidence par Langston (1980). Nous devons donc supposer que As n'est pas fortement bioaccumulé par *Nereis succinea* dans l'étang de Berre en lien probable avec ses faibles concentrations labiles dans les sédiments et ne présente donc pas de risque pour *Nereis succinea*.

Le cas de Cd, Cr et Pb

Pour les autres ETM aucune corrélation directe significative n'est observée avec les éléments détectés par µXRF. Cependant, une observation plus poussée montre que des corrélations existent lorsque les sites présentant les plus fortes concentrations dans les organismes sont exclus. C'est le cas de Cd avec S ($r^2 = 0.91$) si on exclue les sites VA, VC, B11, B12, B8 et B5 et les cas de Cr ($r^2 = 0.90$) et Pb ($r^2 = 0.82$) avec Ca si on exclue les 5 sites de l'étang de Vaïne pour Pb et les sites RN, VA, VC, VN et B10 pour Cr (Figure 62).

Cela signifie que, pour les sites inclus dans la régression, les teneurs en Cd, Cr et Pb sont essentiellement contrôlées par les teneurs des tissus dans lesquels ils sont accumulés (le tégument pour Cd ; le bol alimentaire, une partie des crochets et le tégument pour Cr et Pb). Pour les autres sites, ces ETM sont présents en excès par rapports à la distribution des tissus porteurs ce qui suggère une plus forte bioaccumulation et donc des concentrations biodisponibles dans les sédiments supérieures aux autres sites.

La comparaison des concentrations de Cd, Cr et Pb normalisées par rapport aux éléments représentatifs des tissus dans lesquels ils sont accumulées dans les organismes (Cd/S, Cr/Ca et Pb/Ca) avec les concentrations labiles obtenues par les différents extractants montrent que pour

Cd et Pb la fraction extraite par EDTA représente relativement bien la biodisponibilité de ces ETM (Figure 63). En revanche, aucun extractant ne traduit bien la biodisponibilité de Cr (résultats non montrés).

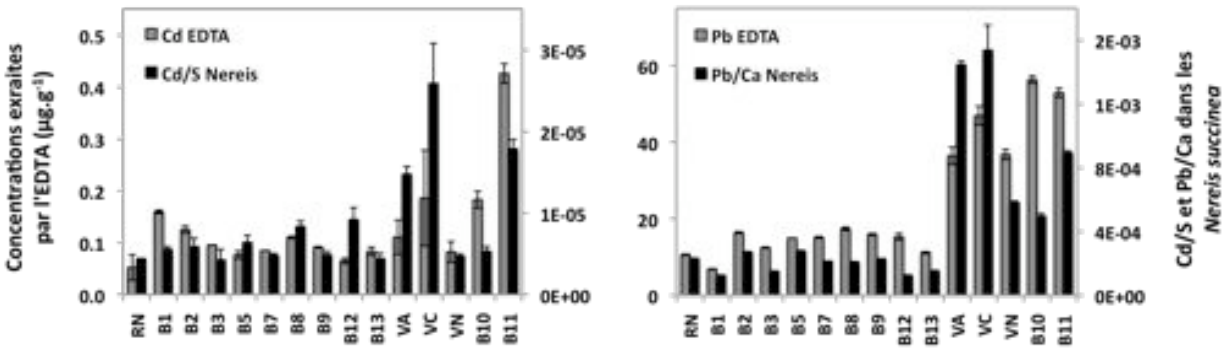


Figure 63: Comparaison des concentrations en Cd/S et Pb/Ca dans Nereis succinea avec les concentrations extraites par EDTA.

Cas de Cu, Hg et Ni

Pour Cu, Hg et Ni aucune corrélation claire avec un des éléments détectés par µXRF n'apparaît, même lorsque les sites présentant les plus fortes concentrations dans les organismes sont exclus. Aucune localisation particulière dans les tissus des organismes ne peut être proposée et donc aucune normalisation ne peut être envisagée. Ceci indique que pour ces éléments l'influence des variabilités physiologiques est probablement plus faible.

Cependant, des informations sur la biodisponibilité de ces éléments dans les sédiments peuvent être proposées. Puisque leurs concentrations dans les organismes sont parmi les plus faibles reportées dans la littérature (excepté dans le site VC pour Cu et les sites B8 et VC pour Hg) nous pouvons supposer une faible bioaccumulation dans *Nereis succinea* et donc une faible biodisponibilité dans les sédiments.

Pour Ni, ceci peut être attribué aux faibles niveaux de contamination sur l'ensemble des sites (<2 FGN ; Tableau 18) et indiquerait que cet ETM ne présente pas de risque pour les organismes benthiques.

En revanche, pour Cu qui présente des concentrations totales relativement élevées dans les sédiments dans l'étang de Vaïne (>2.5 fois le FGN, Tableau 18), sa faible biodisponibilité peut être attribuée à une forte adsorption de Cu dans les sédiments. Les différents extractants chimiques montrent que Cu est significativement extrait par EDTA (38±10% du Cu total) mais pas par l'ascorbate ou EMS-pH4 ou EMS-pH6 (<3% du Cu total) (Tableau 19). Cette particularité peut être attribuée à la complexation de Cu à la MO qui est en partie remobilisé par l'EDTA

(Agemian and Chau, 1976; Weimin et al., 1992; Tack et Verloo, 1996 ; Palma et Mecozzi, 2007) et pas par les extractions acides (McCready et al., 2003) ou par l'ascorbate (Kostka and Luther, 1994). La particularité du site VC qui présente une forte bioaccumulation de Cu indique qu'il y est probablement présent sous une autre forme chimique plus biodisponible. Nous ne disposons pas d'information permettant de conclure sur sa spéciation.

Pour Hg, les fortes bioaccumulations mesurées dans les organismes du site B8 correspondent bien avec les plus fortes concentrations totales en Hg mesurées dans les sédiments du site B8 (Figure 64). Ce n'est cependant pas le cas sur le site VC (bioaccumulation relativement forte et concentration dans les sédiments relativement faible) ou B10 et B11 (bioaccumulations relativement faibles et concentrations dans les sédiments relativement fortes). Ces différences peuvent être expliquées par la spéciation complexe de Hg dans les sédiments côtiers et les nombreux facteurs pouvant influencer sa biodisponibilité et notamment les processus de méthylation (ex : Zizek et al., 2007). Quoi qu'il en soit, les fortes concentrations observées dans les organismes du site B8 indiquent que dans cette zone, Hg est présent sous une forme fortement biodisponible. La contamination en Hg dans le Golfe de St-Chamas a déjà été observée par le passé (en 1976, Giorgetti, 1981) et est attribuée à une activité industrielle passée (probablement la poudrerie de St-Chamas). Les fortes concentrations en Hg encore trouvées dans les sédiments de surface et sa biodisponibilité, pose la question de sa mobilité dans les sédiments et du risque qu'il constitue pour cette zone du fait de sa possible bioamplification jusqu'à des espèces pêchées (ex : Bryan et Langston, 1992).

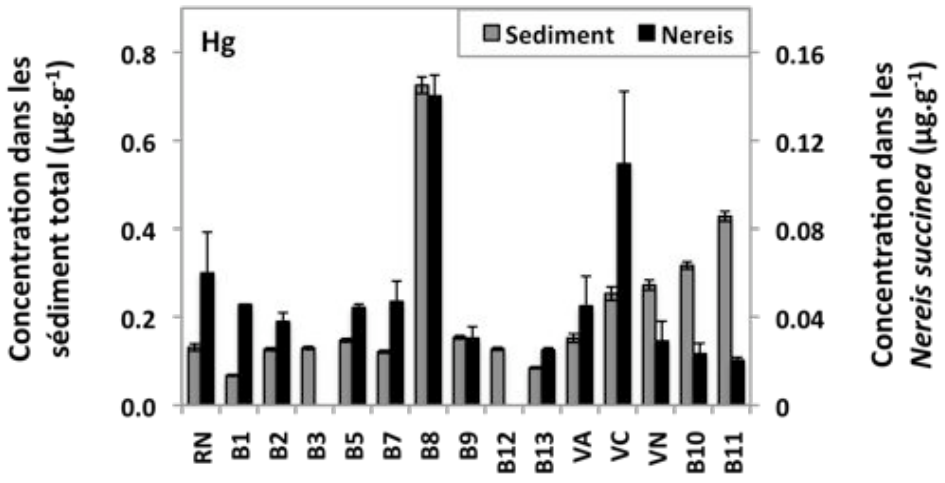


Figure 64: Comparaison entre les concentrations en Hg dans le sédiment total et dans les organismes. Les analyses de Hg dans les organismes des sites B3 et B12 n'ont pas été réalisées.

V-4.2. Estimation de l'écotoxicité et génotoxicité des ETM pour les organismes benthiques

Nous avons pu montrer que sur certains sites les ETM pouvaient être biodisponibles dans les sédiments et bioaccumulés dans les *Nereis succinea*, mais qu'en est-il du risque de (géno)toxicité que cela constitue pour les organismes benthiques ? Afin de répondre à cette question nous avons mesuré l'induction de métallothionéines dans les organismes et réalisé des tests génotoxiques sur des extraits de sédiments et sur des cellules prélevées directement sur *Nereis succinea*. Cependant aucun des résultats obtenus ne nous permet de conclure précisément quand au risque que constituent les ETM pour les organismes benthiques.

En effet, sur les 4 sites testés (RN, VA, VC et RN) et qui représentent bien les gammes de contamination des sédiments de l'étang de Berre, les métallothionéines ont été observées uniquement sur le site VA (Figure 58). Cette induction ne peut être attribuée à un ETM en particulier car les concentrations mesurées dans les organismes de ce site ne sont pas significativement supérieures à celles mesurées dans les autres sites. De plus, cette induction est faible comparée à celles reportées par Rhee et al. (2007) pour le même organisme et similaire à celles reportées par Perez et al. (2004) et Solé et al. (2009) pour *Nereis diversicolor*.
Ceci nous permet de proposer plusieurs hypothèses:

- l'écotoxicité des sédiments est telle qu'elle ne permet pas à l'organisme de métaboliser les métallothionéines comme cela a pu être reporté par Amiard et al. (2006) ou Won et al. (2008). Cependant, les niveaux de contamination dans l'étang de Berre étant relativement similaires à d'autres sites où des métallothionéines ont pu être détectées dans les mêmes organismes (Rhee et al., 2007), cela suppose que les problèmes de toxicité ne sont probablement pas à l'origine de l'absence ou de la très faible induction mesurée dans ce travail.

- les ETM présents dans les sédiments ne constituent pas un stress pour *Nereis succinea*, car les niveaux de concentrations des ETM biodisponibles sont trop faibles.

- *Nereis succinea* présente un mécanisme de détoxication autre que les métallothionéines. Cette hypothèse semble la plus probable car Berthet et al. (2003) montrent que, dans *Nereis diversicolor,* les proportions des ETM totaux contenus dans des protéines intracellulaires solubles similaires aux métallothionéines sont < 35% pour Cd, Cu et Zn. Ceci indique que les métallothionéines constituent effectivement un mécanisme de détoxication dans ces polychètes mais que d'autres mécanismes de détoxication existent. Parmi les plus probables, notons la formation de composés insolubles (granules et lysosomes biominéralisés) dans l'épicuticule ou dans les cellules épidermiques au niveau du tégument (Bryan et Hummerstone, 1971 ; Mouneyrac et al., 2003 ; Rainbow et al., 2004) et/ou la formation de sphérocristaux dans les cellules épithéliales de la paroi intestinale (Pirie et al., 1985 ; Dhainaut-Courtois, 1988 ; Mouneyrac et al., 2003) et dont les propriétés dans la séquestration des ETM dans ce polychète

ont été démontrées. Il semblerait donc que, comme pour *Nereis diversicolor*, l'utilisation des métallothionéines comme biomarqueurs dans *Nereis succinea* ne soit pas pertinente dans l'objectif d'estimer le stress que subissent ces organismes.

Ensuite, les tests de génotoxicité réalisés sur les extraits de sédiments de ces mêmes sites par EMS-pH4 et EMS-pH6 montrent la présence d'agents génotoxiques mutagènes (site VA pour EMS-pH4 et site RN pour EMS-pH6) et clastogènes (sites RN, VA et VC pour EMS-pH4 et sites RN et VA pour EMS-pH6). Le calcul de la spéciation des ETM dissous dans ces extraits durant les tests génotoxiques montre que les ETM majoritairement présents sous forme libre, et donc potentiellement biodisponibles, sont As, Fe et Mn dans EMS-pH4 et As, Fe, Mn, Co et Zn dans EMS-pH6 (Figure 65). Ces calculs montrent aussi que les ETM les moins potentiellement biodisponibles sont Hg (100% complexé à la MO) et Cr et Pb (entre 50 et 100% pour Cr et entre 10 et 97% pour Pb complexé par l'acétate). Les fortes concentrations en Mn biodisponible dans l'extrait EMS-pH6 pourraient expliquer le résultat positif obtenu au test d'Ames. Il est établi en effet, que Mn induit un fort taux de mutations sur les souches de *S. typhimurium* en conditions faiblement acides par réaction d'auto-oxydation (De Meo et al., 1991). Cependant, concernant les autres extraits, la comparaison entre les concentrations en ETM et les activités génotoxiques ne montre pas de lien direct et ne permet pas d'attribuer ces activités à un ETM en particulier. Ces activités pourraient être la résultante de mélange en ETM génotoxiques, ou d'autres ETM non génotoxiques séparément mais ayant montré des activités mutagènes en mélange (Bal et al., 2011). D'autres ETM non analysés dans cette étude, tel que Sb, ou des composés organiques hydrosolubles extraits par les solutions EMS-pH6 et EMS-pH4 peuvent aussi participer à ces activités génotoxiques.
Quoi qu'il en soit, la présence d'agents génotoxiques dans ces extraits supposés potentiellement biodisponibles nécessite d'autres investigations afin de déterminer leur nature et s'ils peuvent constituer un risque à long terme pour les écosystèmes.

Enfin, le test de comètes réalisé sur les cœlomocytes prélevés sur des organismes des sites B9, B10 et B11 montre que les organismes du site B11 sont soumis à des activités génotoxiques significativement supérieures aux deux autres sites. Ces observations correspondent bien avec les mesures des concentrations en ETM labiles ou totales dans le sédiment qui sont pour la plupart des ETM les plus élevées dans le site B11 en comparaison aux sites B10 et B9. Cependant, le site B11 est aussi le site qui présente les plus fortes concentrations en contaminants organiques (Malleret, communication personnelle). Les plus fortes activités dans le site B11 résultent donc d'un stress global sur les organismes lié à la présence d'agents mutagènes mais qui ne peuvent être précisément identifiées pour le moment.

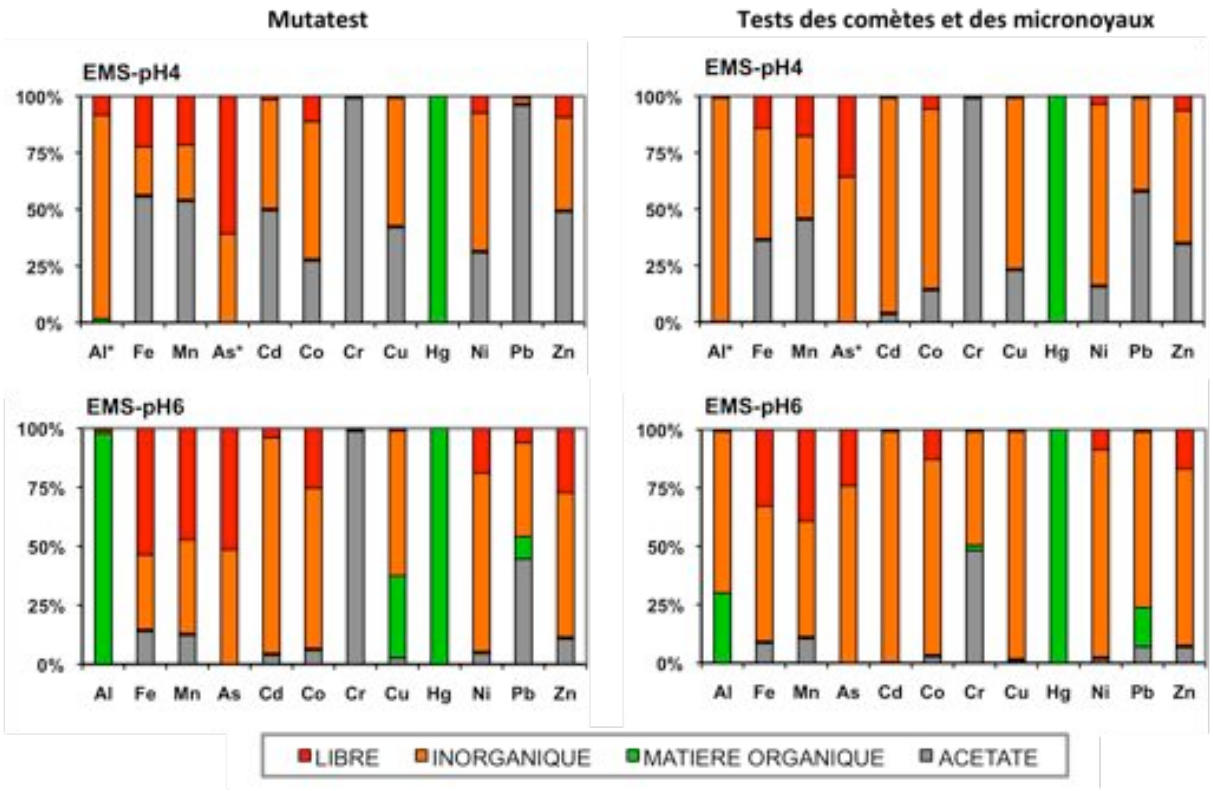


Figure 65: Spéciations moyennes (n=4) des ETM dissous dans les extraits EMSp-pH4 et EMS-pH6 utilisés pour le mutatest (pH=6) et pour les tests des micronoyaux et des comètes (pH=7.4).

V-4.3. Implication pour la dégradation des peuplements benthiques

La densité et la diversité spécifique de la macrofaune benthiques déterminées dans les sites échantillonnés en juin 2010 par le GIPREB (Figure 66) montrent que les plus faibles densités (<1200 ind.m^{-2}) et diversités spécifiques (≤7 espèces) sont observées les sites B11, B10, B8 et B3.

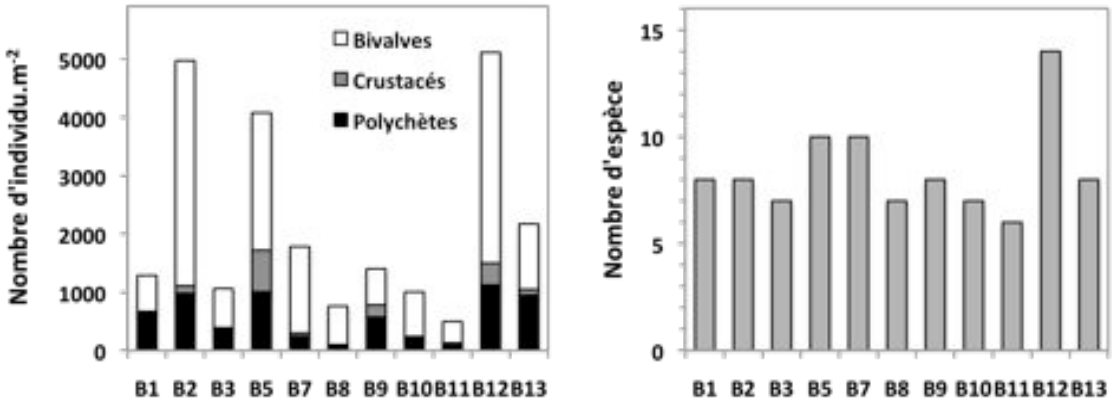


Figure 66: Densité (gauche) et diversité spécifique (droite) de la macrofaune benthiques en juin 2010 (Gipreb, communication personnelle). Pour la densité, les bivalves, crustacés et polychètes sont distingués.

Les sites B11, B10 présentent les plus fortes concentrations totales ou labiles (EDTA, ascorbate) pour les plupart des ETM et le site B8 présente les plus fortes concentrations totales en Hg. Le site B11 est aussi celui sur lequel des activités clastogènes ont pu être observées dans les organismes. Ainsi, l'état dégradé des peuplements dans ces sites est en bonne correspondance avec les travaux réalisés sur le sédiments ou les organismes et pourrait être en partie attribués à la présence d'ETM dans les sédiments. Cependant, le rôle joué par d'autres contaminants (ex : organique) dans ces sites ne doit pas être exclu.

L'état de dégradation observé sur le site B3 ne peut pas s'expliquer par les niveaux de contamination qui y sont faibles ou nuls (en ETM et contaminants organiques, Malleret, communication personnelle). Cette dégradation est sans doute liée à la proximité de l'embouchure du chenal hydroélectrique et aux apports en eaux douces et en limons, qui malgré les fortes diminutions de ces dernières années, ont encore très probablement un effet local très important. L'influence locale des conditions physicochimiques du milieu sur l'état de la macrofaune benthique est aussi particulièrement bien visible au niveau du site B12, localisé à l'embouchure du chenal de Caronte où la salinité est la plus élevée et les variations sont les plus faibles, et qui présente la richesse spécifique la plus élevée (Figure 66). Notons cependant que les fortes densités observées dans le sites B12, ainsi que dans les sites B2 et B5 (>4000 ind.m^{-2}) sont essentiellement liées à la présence de *Musculista senhousia*, une espèce invasive particulièrement bien adaptée aux variations des conditions du milieu, et ne traduit pas un meilleur état écologique du milieu dans ces sites.

Ainsi, bien que la présence des contaminants dans l'étang de Vaïne ou dans le golfe de Saint-Chamas pourrait contribuer à la dégradation des peuplements benthiques, dans le reste du Grand Etang, les facteurs physicochimiques semblent être les plus importants.

V-5. Conclusion

Ces travaux, menés en collaboration avec plusieurs laboratoires aux compétences complémentaires, ont permis d'établir un premier bilan face aux questionnements associés à la présence d'ETM dans les sédiments de l'étang de Berre.

Il a été mis en évidence que, dans un site faiblement à modérément contaminé comme l'étang de Berre, l'utilisation d'un bioindicateur comme *Nereis succinea* nécessitait de considérer les facteurs biologiques. A partir des concentrations totales des majeurs et ETM et de leur localisation dans les tissus des organismes il a été montré que Zn et Co étaient majoritairement régulés par *Nereis succinea* pour leur utilisation pour la sclérotisation des crochets. L'utilisation de *Nereis succinea* n'est donc pas adaptée pour estimer le risque que pourrait constituer ces ETM. Il a aussi été montré que la taille de l'organisme ou le développement de certains tissus en

fonction du cycle de vie, de l'âge ou du sexe des individus pouvaient aussi fortement influencer les teneurs totales en ETM dans ces organismes. A partir d'une étape de normalisation par rapport aux éléments pouvant être représentatifs des principales phases porteuses au sein de l'organisme, ainsi que des extractions chimiques du sédiment, nous avons pu avancer certaines hypothèses concernant le risque que peuvent constituer les autres ETM dans les sédiments pour les organismes benthiques dans l'étang de Berre :

- As et Ni ne présentent probablement pas de risque pour les organismes benthiques en lien avec leurs faibles niveaux de contaminations et leur faible bioaccumulation.

- Cu qui présente des niveaux de contamination modérés ne semble pas non plus constituer un risque pour ces organismes du fait de sa faible biodisponibilité dans les sédiments, probablement en lien avec sa forte association avec la matière organique.

- Cependant, pour Cd, Cr, Hg et Pb qui présentent des niveaux de contamination modérés, leur biodisponibilité ainsi que leur bioaccumulation dans les organismes peuvent être importantes dans l'étang de Vaïne ou dans le golfe de Saint-Chamas (Hg) et pourraient entrainer un risque potentiel de contamination pour les organismes benthiques. Ce risque est particulièrement important pour Hg et Pb qui sont des ETM non essentiels.

Les tests réalisés sur quelques sites pour évaluer le stress que pouvaient constituer ces ETM pour les organismes benthiques ont permis de montrer que :

- les métallothionéines n'étaient pas un bon biomarqueur de ce stress du fait de la présence d'autres mécanismes probables de détoxication chez *Nereis succinea*, tels que la métabolisation de granules épidermiques ou de sphérocristaux dans les cellules épithéliales du tube digestif.

- les substances extraites par EMS-pH4 et EMS-pH6 présentaient des activités génotoxiques, mutagènes et/ou clastogènes/eunogènes mais ne pouvaient être attribuées à un de ces ETM en particulier et qu'il existe probablement d'autres substances inorganiques ou organiques hydrosolubles génotoxiques qui n'ont pas été mesurées dans ces extraits.

- les premiers résultats de tests de génotoxicité sur les cœlomocytes de *Nereis succinea* montrent clairement que les organismes provenant du site le plus contaminé en ETM et en contaminants organiques subissent un stress génotoxique plus important. Si les contaminants présents dans les sédiments constituent effectivement un stress pour ces organismes, il n'est pas possible dans ce cas d'attribuer ce stress à un ETM. Cet outil est cependant prometteur pour la suite des travaux sur la contamination benthique.

Enfin, ce travail montre que la contamination des sédiments, peut effectivement être un des facteurs responsables de l'état de dégradation de la macrofaune benthique. En effet, nous avons pu observer une bonne correspondance entre les sites présentant les plus forts niveaux de

contaminations (étang de Vaïne et golfe de Saint-Chamas) et les plus faibles densités et diversités spécifiques des peuplements benthiques. Bien que dans ce cas, on ne puisse attribuer cette dégradation aux ETM en particulier (les sites contaminés en ETM le sont aussi généralement par d'autres substances), la contamination des sédiments peut jouer un rôle dans le maintien de la dégradation des écosystèmes benthiques. Cependant, l'influence de cette contamination semble probablement négligeable pour les autres sites de la bordures côtière du Grand Etang où les variations des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau (salinité, oxygène, matières en suspension) ou la présence d'autres composés chimiques (ex : NH_4^+, H_2S) pourraient être mis en cause.

En perspective de ce travail, il est nécessaire pour une meilleure compréhension des liens entre contamination et dégradation des peuplements benthiques et de valider le choix de *Nereis succinea* comme un bioindicateur robuste, de caractériser plus précisément la distribution des ETM dans les tissus de ces organismes, d'affiner leur sélection (ex : en taille) avant leur analyse et de vérifier les autres processus de détoxication probables et de leur utilisation comme biomarqueurs. L'activité métabolique de ces organismes pouvant évoluer au cours de l'année, l'évolution temporelle des concentrations en ETM et de ces biomarqueurs devrait être aussi étudiée. Les tests génotoxiques réalisés sur les cœlomocytes sur quelques individus devraient être testés sur un plus grand nombre d'individus et de sites afin de mieux caractériser le stress que subissent ces organismes.
Dans le cas du golfe de St-Chamas des analyses portant sur d'autres organismes appartenant à un niveau plus élevé dans le réseau trophique devrait être menées afin d'évaluer l'éventuelle bioamplification de Hg dans cette zone.
Enfin, il serait intéressant d'utiliser d'autres bioindicateurs tels que *Brachidontes marioni* ou *Musculista senhousia* qui sont les deux autres espèces benthiques les plus abondantes dans l'étang de Berre. Ce choix pourrait constituer un complément aux travaux effectués sur *Nereis succinea* (notamment pour l'estimation de la biodisponibilité de Zn et Co) et aurait une significativité particulière dans l'étang de Berre où des projets de mytiliculture et ostréiculture sont à l'étude (GIPREB, communication personnelle).

Une partie de ces perspectives est déjà en cours d'étude dans le projet BERTOX initié en 2010.

REFLEXION SUR L'UTILISATION DE LA TECHNIQUE DES DGT DANS L'ESTIMATION DE LA BIODISPONIBILITÉ DES ETM DANS LE SEDIMENT EN MILIEU NATUREL

Comme énoncé précédemment, la technique des DGT n'a pas pu être utilisée dans le cadre de ce travail pour estimer la biodisponibilité des ETM des sédiments dans les conditions naturelles observées lors du prélèvement. La raison est liée au protocole utilisé qui a entrainé une profonde modification des conditions biogéochimiques dans le sédiment, et donc de la biodisponibilité des ETM, par rapport aux conditions in situ. Cependant, l'utilisation de la technique des DGT dans les sédiments étant en cours de développement certaines observations obtenues dans ce travail sont intéressantes d'un point de vue méthodologique et sont abordées dans cette section.

1. Homogénéisation du sédiment et modifications biogéochimiques

Le protocole utilisé dans ce travail est similaire à ceux utilisés pour l'estimation de la spéciation et labilité des ETM dans de nombreux travaux sur les sols (Nowack et al., 2004 ; Ernstberger et al., 2005 ; Almas et al., 2005 ; Cattani et al., 2006 ; Perez et Anderson, 2009) et quelques-uns sur les sédiments (Roulier et al., 2008 ; Roulier et al., 2010). Il implique le prélèvement de sédiment ou du sol, son homogénéisation au laboratoire, éventuellement son tamisage et son équilibration pendant un certain temps avant le déploiement des DGT. Les temps d'équilibration vont généralement de 1 à plus de 40 jours.

Dans ce travail, après homogénéisation, les sédiments sont laissés équilibrer 15 jours, un temps proposé comme nécessaire pour atteindre des conditions d'équilibres biogéochimiques (Verrhiest et al., 2002). Le premier effet de cette homogénéisation a été d'induire une forte oxydation des sédiments (Figure 67). En effet, les potentiels d'oxydo-réduction (Eh) qui étaient situées entre -115 et -214 mV dans les conditions in situ atteignent, après réhomogénéisation du sédiment, des valeurs > -20 mV. Ensuite, les valeurs de Eh diminuent fortement les 4 premiers jours puis de manière plus faible jusqu'à des valeurs relativement stables entre -180 et -300 mV après le 8ème jour. Quand les DGT sont insérés le 15ème jour, les conditions d'oxydo-réduction sont proches des conditions in situ (variation relative < 15%), excepté pour le sites B2, B7 et B9 qui présentent des conditions plus anoxiques (-270/-280 mV dans les pots contre -120/-130 mV dans les conditions in situ).

L'homogénéisation/équilibration du sédiment a aussi entrainé une légère augmentation du pH (7.6±0.1 contre 7.3±0.1 dans les conditions in situ). Cependant, les principales variations concernent la composition géochimique des eaux interstitielles. En effet, dans les sédiments homogénéisés les eaux interstitielles présentent sur certains sites des concentrations très supérieures en ΣH_2S, ΣPO_4, COD et As, des concentrations plus faibles en Ca, Fe, Mn et Cr dans la

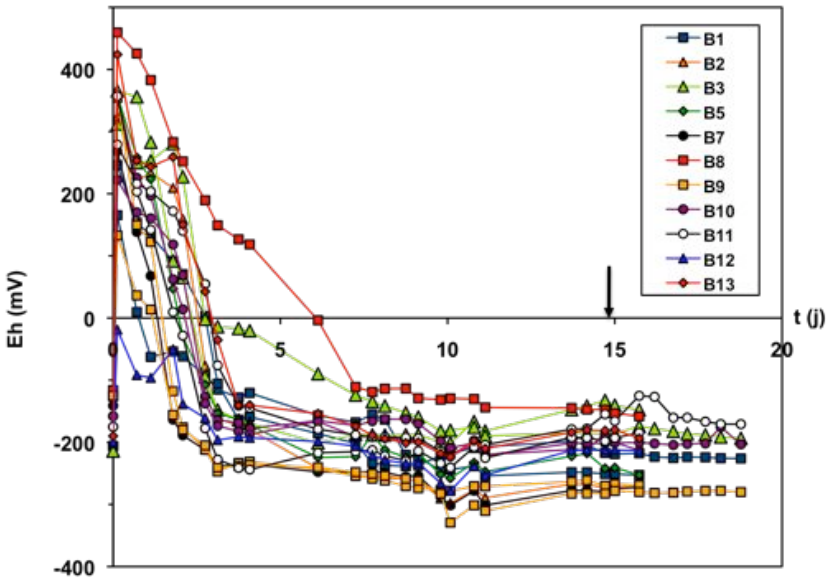


Figure 67: Evolution des conditions d'oxydo-réduction (Eh) dans les sédiments disposés dans les pots (en duplicat) pour l'expérimentation DGT. La flèche noire indique la date où les DGT ont été insérés dans les sédiments. Le point t=0 représente les conditions dans les sédiments dans leur milieu naturel.

plupart des sites et les différences pour Ni et Co varient selon les sites (exemples de ΣH_2S, ΣPO_4, Fe, Mn, As, Co et Ni Figure 68). Ces différences indiquent que l'étape d'homogénéisation a fortement perturbé les sédiments et que les conditions in situ ne sont pas atteintes après l'étape d'équilibration. Les sédiments ont atteint un nouvel état biogéochimique qui a nécessairement entrainé la modification de la labilité des ETM dans les sédiments et donc leur potentielle biodisponibilité. Du fait de ce biais, les résultats obtenus par la technique des DGT ne pourront être utilisés pour estimer la biodisponibilité des ETM dans les sédiments en conditions naturelles.

L'expérimentation réalisée permet cependant d'obtenir des informations importantes concernant :

(i) les processus biogéochimiques qui contrôlent la mobilité des ETM dans les sédiments à partir des différences de concentrations des ETM dans les eaux interstitielles dans le milieu naturel et après homogénéisation/équilibration du sédiment.

(ii) leurs labilités dans les sédiments à partir des résultats apportés par la technique des DGT.

Ces deux aspects sont discutés ci-après.

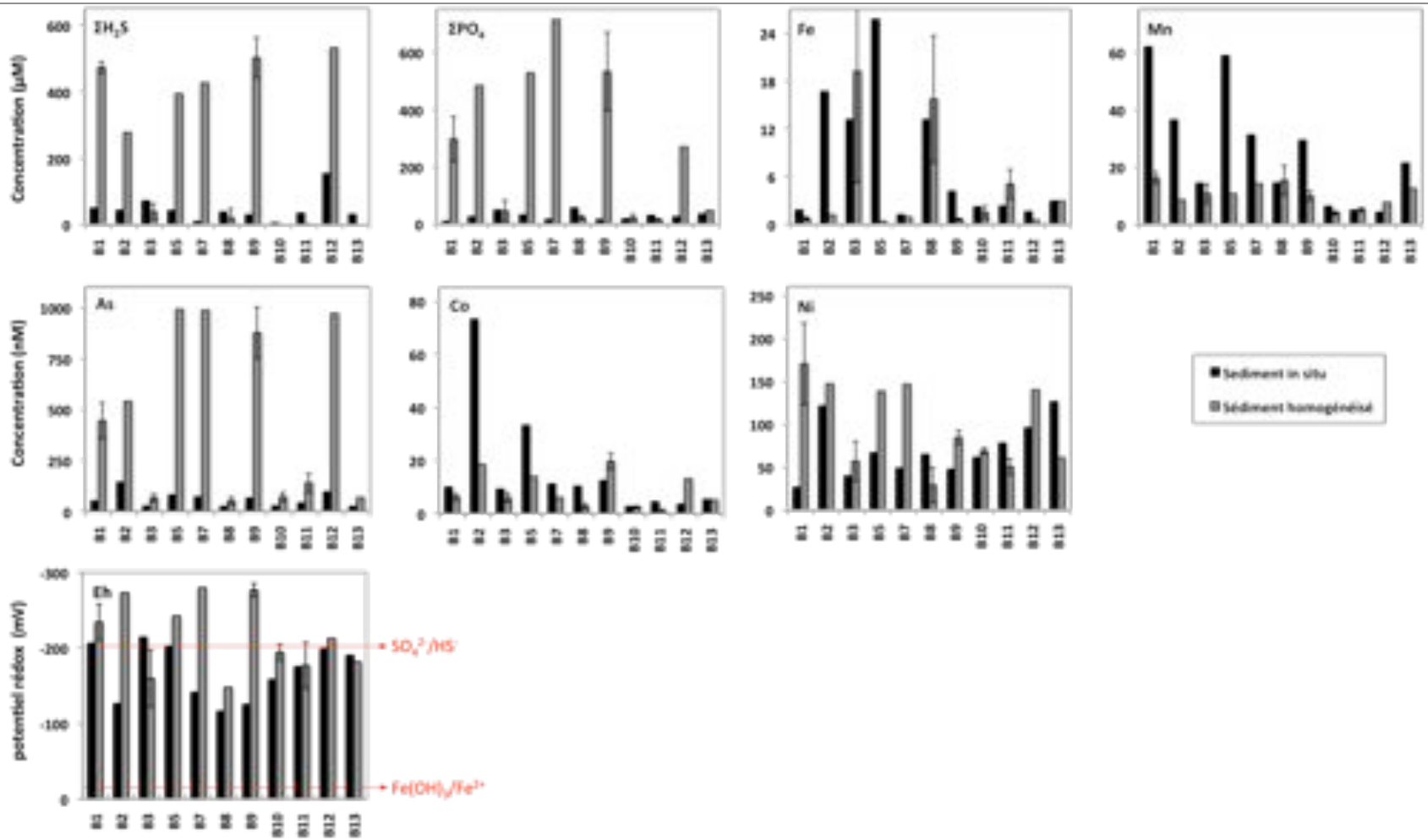


Figure 68: Potentiel d'oxydo-réduction et concentrations en ΣH_2S, ΣPO_4, Fe, Mn, As, Co, Ni et Mo dans les eaux interstitielles in situ des sédiments lors du prélèvement et dans les eaux interstitielles des sédiments homogénéisés pour l'expérimentation des DGT après 16 jours d'équilibration. Pour les sédiments homogénéisés des sites B1, B3, B8, B9, B10 et B11, les concentrations reportées correspondent à la moyenne (la barre d'erreur représente ± 1 écart-type) des 5 pots préparés. Les potentiels d'oxydoréduction de SO_4^{2-}/HS^- et $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ sont reportés (Jorgensen, 2006).

2. Identification des réactions biogéochimiques dans les sédiments à partir des changements provoqués par l'homogénéisation

Tout d'abord, à partir des différences entre les concentrations des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles avant et après homogénéisation, il est possible d'identifier les principales réactions biogéochimiques mises en jeu dans les sédiments. En effet, la Figure 68 montrent plusieurs particularités intéressantes :

- une bonne corrélation entre les concentrations en ΣH_2S, ΣPO_4, As et Ni dans les eaux interstitielles après homogénéisation et qui présentent une augmentation très significative de leurs concentrations dans les sites B1, B2, B5, B7, B9 et B12,

- une anti-corrélation entre les éléments précédemment citées et Fe, qui présente après homogénéisation des concentrations très faibles dans les sites B1, B2, B5, B7, B9 et B12 et des concentrations plus élevées dans les autres sites (B3, B8, B10, B11 et B13).

Ces observations indiquent qu'il existe un couplage entre les processus réactifs contrôlant la mobilité de ΣH_2S, ΣPO_4, As, Ni et Fe dans les sédiments que nous allons essayer d'identifier.

Dans les sédiments homogénéisés, les sites ayant de faibles concentrations en ΣH_2S et de fortes concentrations en Fe ont des valeurs de Eh comprises entre les potentiels d'oxydo-réduction de $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ (~ -10 mV) et de SO_4^{2-}/HS^- (~ -200 mV ; Jorgensen, 2006) tandis que les sites présentant les plus fortes concentrations en ΣH_2S et les plus faibles concentrations en Fe ont des valeurs de Eh inférieures au couple SO_4^{2-}/HS^- (Figure 68). Ceci signifie clairement que les concentrations en Fe et ΣH_2S sont contrôlées par les réactions d'oxydo-réduction primaires en lien avec la minéralisation de la MO. Ainsi les fortes concentrations en Fe sont attribuées à sa remobilisation lors de la réduction de $Fe(OH)_3$ et les fortes concentrations en ΣH_2S sont associées à leur production lors de la réduction de SO_4^{2-}. L'absence de Fe dans les sites les plus anoxiques peut être attribuée à sa précipitation sous forme de Fe_S/FeS_2 en accord avec ce qui a été montré dans le Chapitre IV.

Concernant ΣPO_4, As et Ni, nous pouvons supposer que leur cycle est étroitement couplé à celui de Fe. En effet, lorsque $Fe(OH)_3$ est présent dans les sédiments (pas complètement réduits, sites B3, B8, B10, B11 et B13), ces espèces y sont fortement associées et sont présentes qu'en faibles concentrations dans les eaux interstitielles. Par contre, lorsque $Fe(OH)_3$ a été réduit (sites B1, B2, B5, B7, B9 et B12), ces espèces sont remobilisées dans les eaux interstitielles (Figure 68). Ces observations sont aussi en accord avec les résultats obtenus dans le Chapitre IV. De plus, les fortes concentrations en Ni et As (jusqu'à 1000 nM pour As) dans les sédiments malgré les fortes concentrations en ΣH_2S indiquent aussi que ces éléments ne précipitent pas directement sous forme de sulfures, mais que leur piégeage dans les sédiments anoxiques s'effectue plutôt par adsorption sur FeS/FeS_2. Les fortes concentrations observées indique une cinétique d'adsorption sur FeS/FeS_2 relativement lente (par rapport à une précipitation directe sous

forme de sulfure) et probablement l'état transitoire des conditions atteintes dans les sédiments homogénéisés.

A partir de ces observations un scénario des changements biogéochimiques qui ont été provoqués peut être proposé. Tout d'abord, l'homogénéisation des sédiments a entrainé l'enfouissement de $Fe(OH)_3$ et de la MO réactive initialement présents dans la couche de surface. L'oxydation du sédiment observée après homogénéisation (Figure 67) traduit directement l'intrusion de $Fe(OH)_3$ (et probablement en partie d'oxygène au contact de l'atmosphère) dans le sédiment initialement anoxique. Après la consommation dans les 3 premiers jours des différents oxydants du milieu (ex : O_2, NO_3^-, MnO_2), $Fe(OH)_3$ devient le principal oxydant utilisé pour minéraliser la MO induisant la plus lente diminution des potentiels d'oxydo-réduction (Figure 67) et la libération de fortes quantités de Fe dans les eaux interstitielles. Pour certains sites (B1, B2, B5, B7, B9 et B12, Figure 68), que nous supposons présenter une MO plus réactive et/ou des teneurs en $Fe(OH)_3$ plus faibles, le réservoir de $Fe(OH)_3$ est consommé ce qui permet la libération dans les eaux interstitielles de ΣPO_4, As et Ni qui y était initialement associés. Pour ces sites, l'oxydant prioritaire devient SO_4^{2-} et on assiste alors au franchissement du seuil des -200 mV pour le potentiel d'oxydo-réduction, à la libération de ΣH_2S et à la précipitation de FeS/FeS_2.

3. Estimation de la labilité des ETM par la technique des DGT

Les DGT ont été insérés dans les sédiments homogénéisés après 15 jours d'équilibration et pour des durées de 24h (B2, B5, B7, B12 et B13) et de 6h, 12h, 24h, 48h et 96h (B1, B3, B8, B9, B10 et B11). Durant le déploiement, les DGT ont accumulé les ETM sur la résine Chelex, entrainant un appauvrissement de leurs concentrations dans les eaux interstitielles à proximité de l'interface DGT/sédiment. Le réapprovisionnement des ETM par la phase solide peut avoir lieu par des mécanismes de désorption depuis la phase solide dépendamment de la labilité des ETM dans les sédiments. La masse d'ETM accumulée dans la résine au cours du temps est donc à la fois dépendante de la quantité d'ETM présente dans les eaux interstitielles et du flux de réapprovisionnement depuis la phase solide. Plus l'ETM est réapprovisionné par la phase solide, plus il est labile et donc potentiellement biodisponible.

Pour estimer cette labilité deux approches ont été utilisées dans ce travail :

- le calcul de la concentration des ETM dans les eaux interstitielles à partir des masses accumulées dans les résines au bout de 24h ($C_{DGT\text{-}24h}$) et leur comparaison à celles obtenues après extraction des eaux interstitielles par centrifugation sur les 11 sites,

- la modélisation des cinétiques d'accumulation des ETM dans la DGT sur 6 sites (B1, B3, B8, B9, B10 et B11) par un modèle de transport-réaction afin d'obtenir les paramètres clés renseignant sur la labilité des ETM dans les sédiments.

Pour illustrer ces résultats nous nous intéresserons par la suite uniquement à Fe, Mn et Ni qui reflètent différentes conditions pouvant être rencontrées. Le cas de Co et Cr sont assez proches du cas de Ni. Pour les autres ETM (Cd, Cu, Pb et Zn), les résultats n'ont pu être interprétés car ils ne présentaient pas d'accumulations significatives dans les résines au cours du temps. Le cas particulier de As sera aussi abordé.

3.1. Estimation de la labilité à partir du rapport R

Les concentrations dans les eaux interstitielles après 24h de déploiement ($C_{DGT-24h}$) ont été calculées à partir de l'Equation II-3 du Chapitre II. Les valeurs des $C_{DGT-24h}$ sont comparées aux concentrations dans l'eau interstitielle (C_{EI}) obtenues par centrifugation, par l'intermédiaire du rapport R (Harper et al., 1998) obtenus à partir de l'équation :

$$R = \frac{C_{DGT-24h}}{C_{EI}} \qquad \text{(Equation V-1)}$$

Ce rapport traduit à quel niveau les concentrations dans les eaux interstitielles sont maintenues proches de leur valeur initiale pendant le déploiement et indique donc la capacité de la phase solide à réapprovisionner les eaux interstitielles. D'après Harper et al. (1998), 3 cas peuvent être identifiés : cas « soutenu » (R très forts, ~1) où la phase particulaire réapprovisionne fortement les eaux interstitielles, le cas « diffusif » (R très faible, ~0) où aucune réapprovisionnement par la phase solide n'est présent, et les cas « partiellement soutenu » qui sont les cas intermédiaires.

La comparaison entre les $C_{DGT-24h}$ pour Fe, Mn et Ni et les C_{EI} (Figure 69) montrent que :

- les $C_{DGT-24h}$ reportent bien les variations de C_{EI} entre les sites (coefficient de corrélation de 0.66 pour Fe, 0.84 pour Mn et 0.87 pour Ni si l'on excepte le site B1).

- les valeurs $C_{DGT-24h}$ pour Fe sont pour la plupart des sites du même ordre de grandeur que les C_{EI} (R=0.7±0.2 excepté pour les sites B10 et B13 qui sont > 4). Ceci nous permet de dire que pour la plupart des sites, le flux de Fe à la DGT est dans le cas « soutenu » et donc qu'un fort réapprovisionnement par la phase solide est présent.

- les valeurs $C_{DGT-24h}$ pour Mn et Ni sont inférieures à celles de C_{EI}. Les valeurs de R sont de 0.37±0.07 pour Mn et correspond au cas « partiellement soutenu » indiquant que la diminution des concentrations dans les eaux interstitielles est en partie compensée par un réapprovisionnement depuis la phase solide. Pour Ni, les valeurs de R sont très faibles (0.06±0.02) et indiquent que Ni correspond au cas « diffusif » et donc que le réapprovisionnement par la phase solide est très faible.

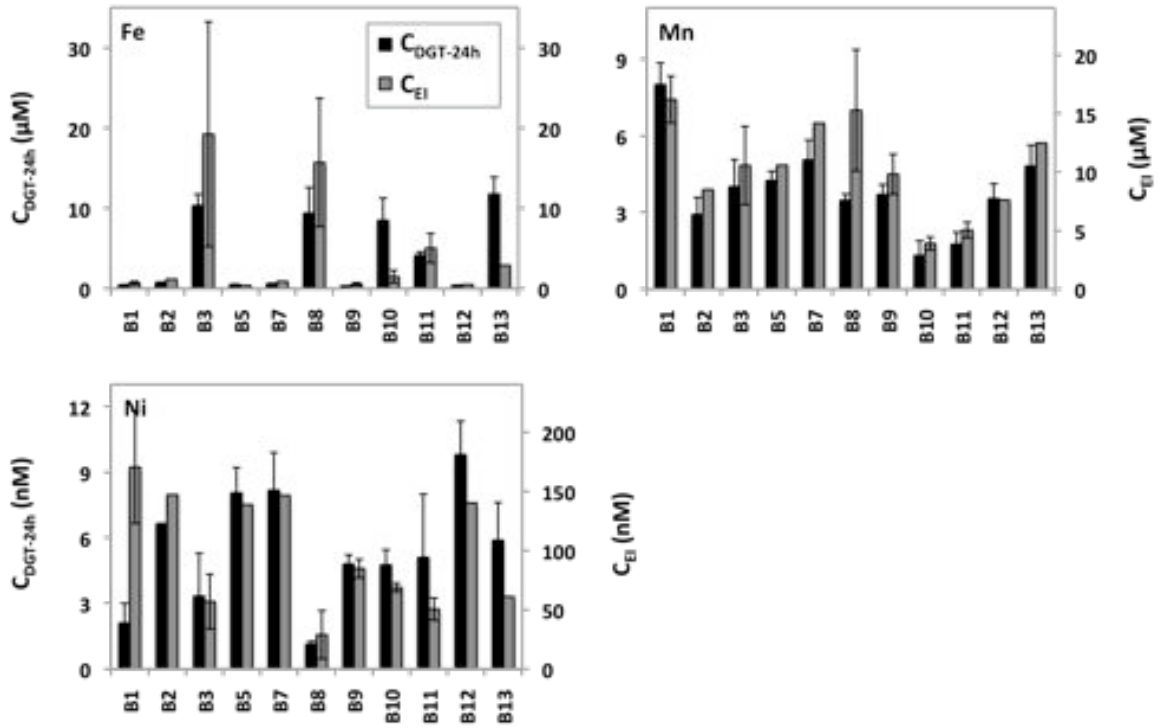


Figure 69: Concentrations en Fe, Mn, Co et Ni dans les eaux interstitielles calculées à partir de la masse d'ETM accumulées dans les DGT au bout de 24h de déploiement ($C_{DGT-24h}$) et mesurées après extraction par centrifugation (C_{EI}). Rq : pour chaque paramètre est reporté sur une échelle spécifique.

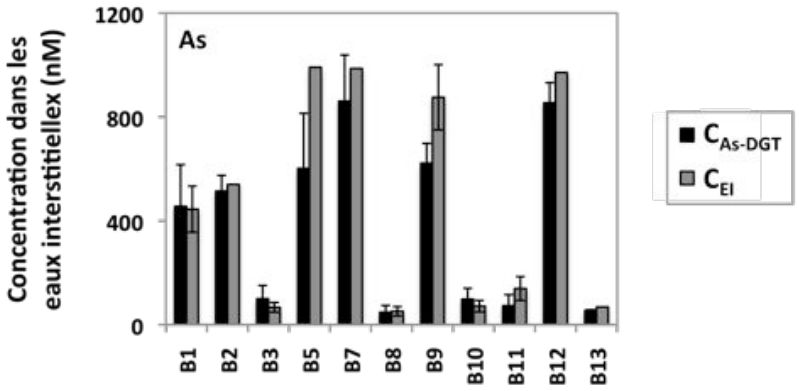


Figure 70: Concentrations en As dans les eaux interstitielles calculées à partir de la quantité de As présente dans la couche des DGT contenant la résine (C_{DGT}) et mesurées après extraction par centrifugation (C_{EI}).

Le cas particulier de As :

L'arsenic est présent dans les eaux interstitielles sous forme d'oxyanions et ne présente pas d'affinité avec la Chelex (Garmo et al., 2003). Cependant les analyses de As dans les élutions des résines dans HNO_3 (5%) montrent que ses concentrations varient selon les sites. Nous avons calculé la concentration en As dans les eaux interstitielle (C_{As-DGT} en nM) en supposant que la quantité d'As contenue dans la couche contenant la résine provenait uniquement de l'équilibration avec les eaux interstitielles, similairement à la technique des DET (Diffusive,

Gradient in Thin-films, Davison et al., 1991), et en supposant que la teneur en eau de la couche de résine (θ_{res}) était de 90%, selon l'équation :

$$C_{As-DGT} = C_{As-élution}\left(\frac{\theta_{res}m_{res} + m_{HNO3}}{\theta_{res}m_{res}}\right) \quad \text{(Equation V-2)}$$

où $C_{As\text{-}élution}$ est la concentration de As dans l'élution de la résine (en nM), m_{res} et m_{HNO3} sont les masses de la résine et de HNO_3 utilisé pour l'élution (en g).

Les concentrations en As recalculées sont relativement proches de celles mesurées dans les eaux interstitielles (R^2=0.95) (Figure 70). Ceci indique que la technique DGT peut aussi être utilisée similairement à la technique des DET pour les éléments n'ayant pas d'affinité pour la Chelex.

3.2. Estimation de la labilité des ETM à partir des cinétiques d'accumulation dans les résines

3.2.1. Cinétiques d'accumulation

L'accumulation de Fe, Mn et Ni dans la résine et leurs flux à la DGT au cours du temps (6h, 12, 24h, 48h et 96h) pour les 6 sites (B1, B3, B8, B9, B10 et B11) sont présentés dans la Figure 71. Conformément à ce qui est attendu, les quantités de Mn, Ni et Fe accumulées augmentent au cours du temps et leur flux diminuent, traduisant le pompage de ces ETM par la DGT et leur appauvrissement dans les eaux interstitielles.

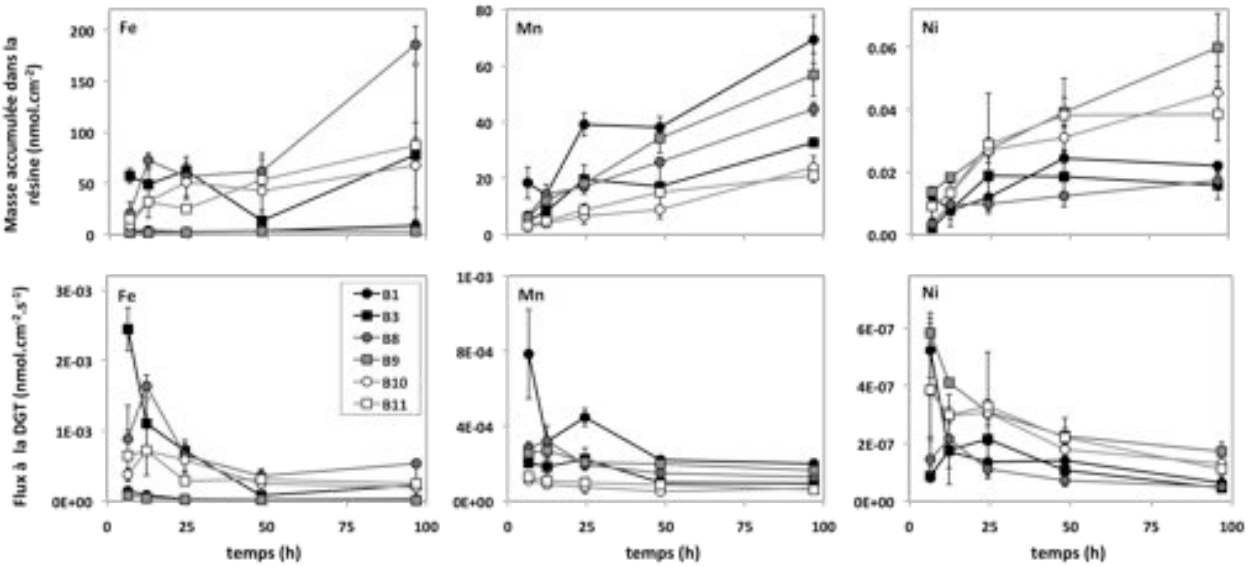


Figure 71: Evolution des masses de Fe, Mn et Ni accumulées dans la résine (graphiques du haut) et des flux à la DGT (graphiques du bas) au cours du temps de déploiement.

3.2.2. Modélisation DGT-PROFS

Les cinétiques d'accumulation de Mn et Ni dans les DGT ont été interprétées par le modèle DGT-PROFS en collaboration avec Y. Nia, doctorant à EDF. Ce modèle récemment développé est décrit en détail par Ciffroy et al. (2011). Brièvement, il distingue trois réservoirs d'ETM dans les

sédiments : l'eau interstitielle dans laquelle la mobilité des ETM est contrôlée par diffusion, et une phase particulaire présentant des sites de sorption faibles ou forts (Figure 72). Jusqu'à présent, DGT-PROFS a été utilisé sur des expérimentations réalisées en sédiments artificiels (Nia et al., soumis) et le jeu de données issus de l'expérimentation menée sur les sédiments de l'étang de Berre constitue sa première application à des sédiments naturels.

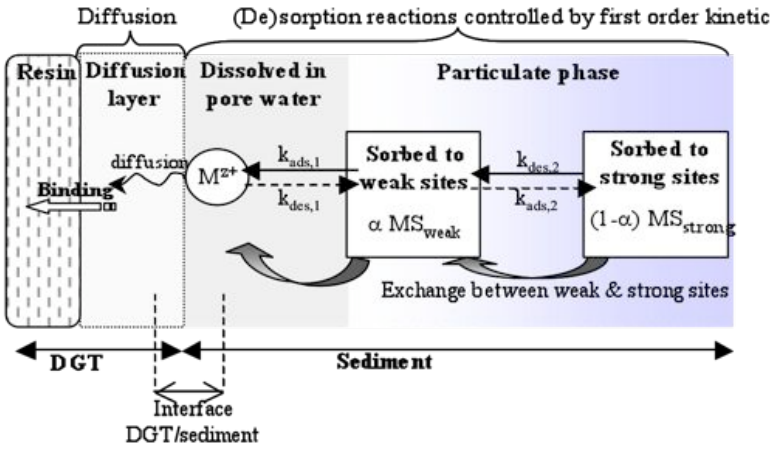


Figure 72: Description des compartiments et des interactions entre eux dans le mode consécutif du modèle DGT-PROFS (d'après Ciffroy et al., 2011).

Les paramètres d'entrée du modèle sont les masses d'ETM accumulées dans les résines, les concentrations dans les eaux interstitielles (C_{EI}), les coefficients de diffusion moléculaire corrigés de la température et de la salinité, la porosité des sédiments et la concentration en métal labile sur la phase particulaire (C_l). Concernant ce dernier point nous avons utilisé les concentrations en ETM extraites par l'ascorbate et par l'EDTA pour Mn afin de caractériser l'influence de ce paramètre sur les résultats du modèle. Dans le cas de Ni ou les concentrations extraites par EDTA et ascorbate sont similaires (Ni_{ASC}=0.99.Ni_{EDTA}, R^2=0.98) seules les concentrations extraites par ascorbate ont été utilisées.

A partir de la modélisation obtenue pour chaque cinétique d'accumulation des ETM dans les résines, le modèle permet d'obtenir :

- la distribution des ETM entre les sites de sorption faibles et forts décrit par le paramètre α_{faible} qui représente la proportion d'ETM associée aux sites de sorption faible,
- les taux de désorption depuis les sites particulaires faibles (k_{des-1}) et forts (k_{des-2}) (s^{-1}).

Des exemples de modélisation sont reportées dans la Figure 73 et les paramètres α_{faible}, k_{des-1} et k_{des-2} sont reportés dans le Tableau 22. Excepté pour Ni dans les site B1 et B3 qui n'ont pu être correctement modélisé, la modélisation des cinétiques d'accumulations de Mn et Ni présentent des incertitudes relativement faibles (entre 2 et 23%) et peuvent être discutées (Tableau 22).

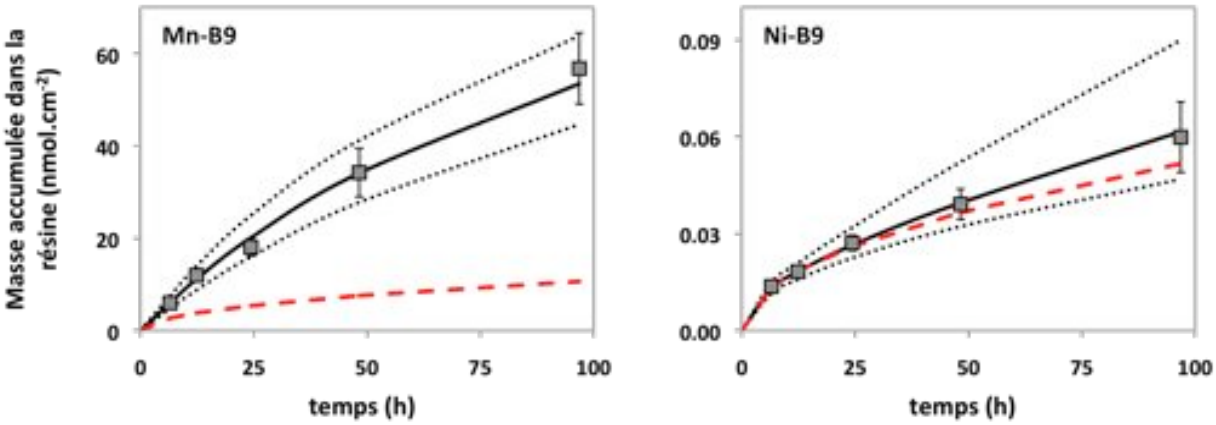


Figure 73: Exemples de modélisation des cinétiques d'accumulation de Mn et Ni dans les résines du site B9 obtenues par DGT-PROFS avec les concentrations sorbées dans le sédiments fixée à partir des extractions ascorbate. La courbe pleine noire représente la moyenne sur 1000 simulations et les courbes en pointillé représentent l'intervalle de 90% autour de la moyenne. La courbe rouge en pointillé représente la modélisation pour un cas diffusif uniquement (pas d'ETM mobilisable depuis la phase particulaire).

Tableau 22: Valeurs des paramètres α_{faible}, k_{des-1} et k_{des-2} obtenus à partir de la modélisation des cinétiques d'accumulation de Mn et Ni dans les résines obtenues par DGT-PROFS avec les concentrations labiles estimées à partir des extractions ascorbate. Pour Mn, les résultats obtenus à partir des concentrations labiles par extraction EDTA sont aussi reportés. L'erreur sur la modélisation, ainsi que les concentrations adsorbées sur les sites faible de la phase particulaire ($C_{s-faible}$) sont reportées.

	Extraction ascorbate					Extraction EDTA			
	α_{faible} (%)	k_{des1} (s^{-1})	k_{des2} (s^{-1})	Erreur	$C_{s-faible}$ ($\mu g.g^{-1}$)	α_{faible} (%)	k_{des1} (s^{-1})	k_{des2} (s^{-1})	$C_{s-faible}$ ($\mu g.g^{-1}$)
Mn									
B1	19%	$1.9.10^{-4}$	$5.3.10^{-7}$	22%	7.9	3%	$3.4.10^{-4}$	$3.6.10^{-8}$	12.9
B3	57%	$2.5.10^{-5}$	$1.5.10^{-8}$	14%	9.6	3%	$4.1.10^{-5}$	$2.9.10^{-9}$	9.1
B8	23%	$5.7.10^{-5}$	$5.3.10^{-8}$	11%	5.4	3%	$4.8.10^{-5}$	$4.6.10^{-9}$	8.3
B9	77%	$8.7.10^{-6}$	$2.3.10^{-8}$	5%	15.8	12%	$1.0.10^{-5}$	$3.6.10^{-9}$	24.8
B10	73%	$6.1.10^{-6}$	$9.8.10^{-9}$	23%	7.6	4%	$2.1.10^{-5}$	$3.7.10^{-8}$	6.8
B11	73%	$1.4.10^{-5}$	$1.0.10^{-8}$	5%	4.6	3%	$2.4.10^{-5}$	$1.7.10^{-8}$	4.4
Ni									
B1	*Non modélisable*								
B3	*Non modélisable*								
B8	5%	$2.0.10^{-8}$	$1.1.10^{-10}$	15%	0.10				
B9	1%	$3.2.10^{-7}$	$5.5.10^{-10}$	2%	0.02				
B10	5%	$2.3.10^{-8}$	$1.1.10^{-10}$	12%	0.22				
B11	0%	$4.3.10^{-6}$	$5.3.10^{-10}$	18%	0.01				

3.2.3. Influence du paramètre C_l sur les valeurs de α_{faible}, k_{des-1} et k_{des-2}

Tout d'abord, la comparaison entre les valeurs de α_{faible}, k_{des-1} et k_{des-2} estimée par DGT-PROFS, selon que l'on utilise comme paramètre d'entrée du modèle pour la fraction labile de Mn les résultats obtenus par extraction ascorbate ou par extraction EDTA, montre peu d'influence sur k_{des-1} et k_{des-2} mais une très forte sur α_{faible} (Tableau 22). En effet α_{faible} présente des valeurs entre 19 et 77% pour l'ascorbate et <12% pour EDTA. Ceci signifie que le paramètre α_{faible} fourni par DGT-PROFS est directement dépendant de la valeur du réservoir de métal labile dans les sédiments (C_l) entrée dans le modèle.

Cependant, si l'on regarde les concentrations de Mn adsorbées aux sites faibles ($C_{s\text{-}faible} = \alpha_{faible}.C_l$) on observe que ces concentrations sont très proches quelque soit la valeur de C_l utilisée (Tableau 22). Ceci signifie que quelque soit la valeur de C_l entrée dans le modèle, la concentration en ETM associé aux sites faibles est bien représentée. Dans la mesure où α_{faible} représente le rapport $C_{s\text{-}faible}/C_l$, il doit donc être systématiquement rapporté à la concentration en ETM labile utilisé dans la modélisation pour déterminer les concentrations adsorbé aux sites faibles ($C_{s\text{-}faible}$).

3.2.4. Evaluation de $C_{s\text{-}faible}$ de Mn et Ni dans les sédiments

Les concentrations adsorbées sur les sites faibles sont significativement supérieures pour Mn (entre 4.4 et 25.8 μg^{-1}) que pour Ni (entre 0.01 et 0.22 $\mu g.g^{-1}$) (Tableau 22). Ces résultats sont en accord avec les conclusions apportées par les calculs de $C_{DGT\text{-}24h}$ et du rapport R (Cf 3.1). Cependant, la modélisation permet d'aller plus loin dans l'interprétation de la labilité des ETM.

La modélisation de la masse accumulée dans la résine en absence de réservoir labile sur la phase particulaire (C_l fixé à 0, courbe rouge en pointillé, Figure 73) représente le cas purement diffusif (Harper et al., 1998). Dans le cas de Mn, on s'aperçoit que la cinétique d'accumulation est très clairement supérieure à celle prédite pour un cas diffusif (Figure 73) indiquant une contribution significative de la phase solide au flux de Mn vers la DGT. En revanche, dans le cas de Ni, la cinétique d'accumulation est très proche de celle prédite pour un cas diffusif indiquant que la quantité de Ni associée à des sites faibles est en fait quasiment négligeable et donc, que le Ni associé à la phase particulaire est très faiblement remobilisable par la technique des DGT. Par la même occasion, ceci valide la capacité du modèle à découpler les flux provenant de la diffusion par l'eau interstitielle uniquement, de ceux provenant de processus de désorption.

3.2.5. Comparaison de $C_{s\text{-}faible}$ avec les fractions labiles obtenues par extractions chimiques

Les concentrations associées aux sites faibles ($C_{s\text{-}faible}$) sont très faibles comparées aux concentrations totales dans les sédiments et correspondent à 1.2-4.5 % pour Mn et à 0.02-0 .66% pour Ni. Si l'on compare cette valeur aux concentrations labiles d'ETM obtenus par les

différentes extractions chimiques utilisées au cours de ce travail, il ressort que la quantité d'ETM extraite par la technique des DGT est systématiquement la plus faible (Figure 74). Ceci signifie que la technique des DGT permet d'accéder à un réservoir labile très réactif.

Du fait du changement des conditions associé à l'homogénéisation des sédiments, ces réservoirs n'ont pu être comparés aux teneurs accumulées dans *Nereis succinea* comme nous l'avons fait pour les autres techniques dans ce chapitre. Des études sont donc à entreprendre pour vérifier la représentativité de la technique des DGT vis à vis de la fraction biodisponible.

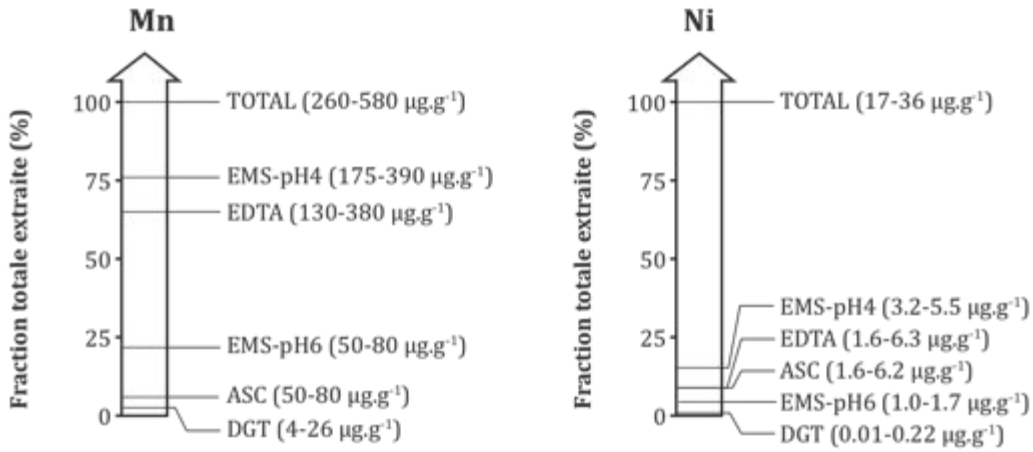


Figure 74: représentation des fractions labiles moyennes de Mn et Ni estimées par les différents protocoles d'extraction chimiques (EMS-pH4, EMS-pH6, EDTA, ascorbate) et par la technique des DGT.

3.2.6. Taux de désorption

Les valeurs des k_{des-1} et k_{des-2}, montrent des taux de désorption de Mn plus rapides que ceux de Ni que ce soit pour les sites forts ou les sites faibles (Tableau 22). Les valeurs de k_{des-1} obtenues dans ce travail pour Ni sont similaires (B11) ou significativement plus faibles (B8, B9 et B10) à celles obtenues par Letho et al. (2008) à partir d'une modélisation par DIFS-2D pour 3 sols (0.8-2.1.10^{-6} s^{-1}). Pour Mn, aucune donnée n'est disponible dans la littérature.

4. Implication quant à l'utilisation des DGT pour évaluer la biodisponibilité des ETM dans les sédiments naturels

Les résultats que nous avons obtenus avec la technique des DGT indiquent que cet outil semble être une bonne méthode pour estimer la labilité des ETM dans les sédiments. La représentativité de cette labilité vis à vis d'une biodisponibilité potentielle reste toutefois à vérifier. Cependant, sa principale limitation réside dans son application en milieu naturel. En effet les protocoles utilisés impliquent le prélèvement du sédiment dans le milieu naturel et de réaliser l'expérimentation au laboratoire, ce qui modifie considérablement la biogéochimie du sédiment. Une perspective de cet outil serait donc son utilisation in situ. Cependant cela pose un certain nombre de problèmes concernant :

- la validité du modèle dans un sédiment non homogénéisé (Sochaczewski et al., 2007),

- l'hétérogénéité spatiale dans les conditions naturelles qui doit être prise en compte par le déploiement de nombreux DGT, entrainant une augmentation du coût et limitant la généralisation d'une telle technique pour des missions de suivi à grande échelle (une cinétique de 5 temps avec 5 réplicats donnent 25 échantillons DGT pour un site),

- la logistique associée à son utilisation en milieu aquatique relativement profond (plusieurs mètres de colonne d'eau) où l'insertion et le prélèvement régulier des DGT est nécessaire pour la réalisation de cinétique.

Ainsi, la technique des DGT dans l'état actuel de son développement, bien que prometteuse, n'est pas encore bien adaptée pour son utilisation dans l'estimation de la biodisponibilité en milieu naturel.

BIBLIOGRAPHIE

Agemian, H., Chau, A.S.Y., 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. Analyst 101, 761-767.

Almas, A.R., Lombnaes, P., Sogn, T.A., Mulder, J., 2006. Speciation of Cd and Zn in contaminated soils assessed by DGT-DIFS, and WHAM/Model VI in relation to uptake by spinach and ryegrass. Chemosphere 62, 1647-1655.

Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., 2008. Les biomarqueurs de dommages, in: Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques, Lavoisier, Paris, p. 375.

Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Barka, S., Pellerin, J., Rainbow, P.S., 2006. Metallothioneins in aquatic invertebrates: Their role in metal detoxification and their use as biomarkers. Aquatic Toxicology 76, 160-202.

Amiard, J.C., Geffard, A., Amiard-Triquet, C., Crouzet, C., 2007. Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 511-521.

Amiard-Triquet, C., Cossu-Jeguille, C., Mouneyrac, C., 2008. Les biomarqueurs de défenses, la tolérance et ses conséquences écologiques, in: Les biomarqueurs dans l'évaluation de l'état écologique des milieux aquatiques, Lavoisier, Paris, p. 375.

Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. Limnology and Oceanography 43, 53-64.

Aouadene, A., Di Giorgio, C., Sarrazin, L., Moreau, X., De Jong, L., Garcia, F., Thiery, A., Botta, A., De Meo, M., 2008. Evaluation of the Genotoxicity of River Sediments From Industrialized and Unaffected Areas Using a Battery of Short-Term Bioassays. Environmental and Molecular Mutagenesis 49, 17.

Baeyens, W., Meuleman, C., Muhaya, B., Leermakers, M., 1997. Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). Hydrobiologia 366, 63-79.

Bal, W., Maria Protas, A., Kasprzak, K.S., 2011. Genotoxicity of Metal Ions: Chemical Insights, Metal Ions in Toxicology. The Royal Society of Chemistry, pp. 319-373.

Batley, G., 1987. Heavy metal speciation in waters, sediments and biota from Lake Macquarie, New South Wales. Australian journal of marine and freshwater research. Melbourne 38, 591-606.

Berthet, B., Mouneyrac, C., Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Berthelot, Y., Le Hen, A., Mastain, O., Rainbow, P.S., Smith, B.D., 2003. Accumulation and Soluble Binding of Cadmium, Copper, and Zinc in the Polychaete Hediste diversicolor from Coastal Sites with Different Trace Metal Bioavailabilities. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 45, 468-478.

Broomell, C.C., Mattoni, M.A., Zok, F.W., Waite, J.H., 2006. Critical role of zinc in hardening of Nereis jaws. Journal of Experimental Biology 209, 3219-3225.

Broomell, C.C., Zok, F.W., Waite, J.H., 2008. Role of transition metals in sclerotization of biological tissue. Acta Biomaterialia 4, 2045-2051.

Bryan, G.W., Gibbs, P.E., 1979. Zinc - a major inorganic component of nereid polychaete jaws. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 59, 969-973.

Bryan, G.W., Hummerstone, L.G., 1971. Adaptation of the polychaete Nereis diversicolor to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals. I. génral observation and adaptation to copper. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 51, 845-863.

Bryan, G.W., Hummerstone, L.G., 1973. Adaptation of the polychaete Nereis diversicolor to estuarine sediments containing high concentrations of zinc and cadmium. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 53, 839-857.

Bryan, G.W., Hummerstone, L.G., 1977. Indicators of heavy-metals contamination in the Looe estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 57, 75-92.

Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution 76, 89-131.

Bryan, G.W., Langston, W.J., Hummerstone, L.G., 1980. The use of biological indicators of heavy metal contamination in estuaries. Marine Biological Association of the United Kingdom 1, 73.

Cattani, I., Fragoulis, G., Boccelli, R., Capri, E., 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (Zea mays L.) grown in two Italian soils. Chemosphere 64, 1972-1979.

Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 2993-3003.

Ciffroy, P., Nia, Y., Garnier, J.-M., 2011. A probabilistic multi-compartmental model for interpreting DGT kinetics in sediments. Environmental, Sciences and Technology Soumis.

Coelho, J.P., Nunes, M., Dolbeth, M., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Pardal, M.A., 2008. The role of two sediment-dwelling invertebrates on the mercury transfer from sediments to the estuarine trophic web. Estuarine, Coastal and Shelf Science 78, 505-512.

Davison, W., Grime, G.W., Morgan, J.A.W., Clarke, K., 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. Nature 352, 323-325.

De Méo, M., Laget, M., Castegnaro, M., Duménil, G., 1991. Genotoxic activity of potassium permanganate in acidic solutions. Mutation Research/Genetic Toxicology 260, 295-306.

Dean, H.K., 2008. The use of polychaetes (Annelida) as indicator species of marine pollution: a review journal of tropical biology 56, 11-38.

Dennaï, N., Dhainaut-Courtois, N., Bouqueneau, J.-M., Nejmeddine, A., 1986. Effets du cadmium et du mercure sur un ver marin (Nereis diversicolor O.F. Müller). Mécanismes de détoxication. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 3, Sciences de la vie 302, 489-494.

Dhainaut-Courtois, N., Fatima-Zohra, A., Demuynck, S., 1988. Effets biologiques de trois métaux lourds (chrome, nickel et plomb) sur Nereis diversicolor (Annélide Polychète). Océanis 14, 423-433.

Di Palma, L., Mecozzi, R., 2007. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. Journal of Hazardous Materials 147, 768-775.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S., 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. Environmental Toxicology and Chemistry 9, 1487-1502.

Díez, G., Soto, M., Cantón, L., Vaquero, M.C., Marigómez, I., 2000. Hediste (Nereis) diversicolor as bioindicator of metal and organic chemical bioavailability: A field study. Ecotoxicology and Environmental Restoration 3, 7-15.

Elfman, M., Eriksson, M., Kristiansson, P., Malmqvist, K., Pallon, J., 1999. Application of microPIXE and STIM in analyses of fossil and Recent polychaete jaws (scolecodonts). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 158, 287-291.

Ernstberger, H., Zhang, H., Tye, A., Young, S., Davison, W., 2005. Desorption kinetics of Cd, Zn, and Ni measured in soils by DGT. Environmental, Sciences and Technology 39, 7.

Frangipane, G., Ghirardini, A.V., Collavini, F., Zaggia, L., Pesce, A., Tagliapietra, D., 2005. Heavy metals in Hediste diversicolor (polychaeta: nereididae) and salt marsh sediments from the lagoon of Venice (Italy). Chemistry and Ecology 21, 441 - 454.

Garmo, O.A., Royset, O., Steinnes, E., Flaten, T.P., 2003. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. Analytical Chemistry 75, 3573-3580.

Giorgetti, C., 1981. Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2ème partie: la pollution inorganique. Université de Marseille, p. 132.

GIPREB, 2002. Etang de Berre. Bilan des connaissances - Etat de santé du milieu, p. 32.

GIPREB, 2010. Suivi physique et écologique de l'étang de Berre. Bilan semestriel - Décembre 2010.

Harper, M.P., Davison, W., Zhang, H., Tych, W., 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 2757-2770.

Hutchings, P., 1998. Biodiversity and functioning of polychaetes in benthic sediments. Biodiversity and Conservation 7, 1133-1145.

Idardare, Z., Chiffoleau, J.-F., Moukrim, A., Alla, A.A., Auger, D., Lefrere, L., Rozuel, E., 2008. Metal concentrations in sediment and Nereis diversicolor in two Moroccan lagoons: Khnifiss and Oualidia. Chemistry and Ecology 24, 329 - 340.

Jorgensen, B.B., 2006. Bacteria and Marine Biogeochemistry, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), Marine geochemistry. Springer, Berlin, p. 582.

Kostka, J.E., Luther Iii, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 1701-1710.

Langston, W.J., 1980. Arsenic in U.K. estuarine sediments and its availability to benthic organisms. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 60, 869-881.

Langston, W.J., 1982. The Distribution of Mercury in British Estuarine Sediments and Its Availability to Deposit-Feeding Bivalves. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 62, 667-684.

Lehto, N.J., Sochaczewski, L., Davison, W., Tych, W., Zhang, H., 2008. Quantitative assessment of soil parameter (KD and TC) estimation using DGT measurements and the 2D DIFS model. Chemosphere 71, 795-801.

Lichtenegger, H.C., Schöberl, T., Ruokolainen, J.T., Cross, J.O., Heald, S.M., Birkedal, H., Waite, J.H., Stucky, G.D., 2003. Zinc and mechanical prowess in the jaws of Nereis, a marine worm. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 100, 9144-9149.

Luoma, S.N., Bryan, G.W., 1978. Factors controlling the availability of sediment-bound lead to the estuarine bivalve scrobicularia plana. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 58, 793-802.

Luoma, S.N., Bryan, G.W., 1982. A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve Scrobicularia plana and the polychaete Nereis diversicolor. Estuarine, Coastal and Shelf Science 15, 95-108.

Malcolm, R., 1985. Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances, in: Sons, J.W.a. (Ed.), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, New York, pp. 181-209.

McCready, S., Birch, G.F., Taylor, S.E., 2003. Extraction of heavy metals in Sydney Harbour sediments using 1M HCl and 0.05M EDTA and implications for sediment-quality guidelines. Australian Journal of Earth Sciences 50, 249-255.

Moreau, X., Saez, G., ThiÈry, A., Clot-Faybesse, O., Guiraudie-Capraz, G., Bienboire-Frosini, C., Martin, C., De Jong, L., 2008. ELISA detection of multixenobiotic resistance transporter induction in indigenous freshwater Chironomidae larvae (Diptera): A biomarker calibration step for in situ monitoring of xenobiotic exposure. Environmental Pollution 153, 574-581.

Mouneyrac, C., Mastain, O., Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Beaunier, P., Jeantet, A.Y., Smith, B.D., Rainbow, P.S., 2003. Trace-metal detoxification and tolerance of the estuarine worm <i>Hediste diversicolor</i> chronically exposed in their environment. Marine Biology 143, 731-744.

Nerini, D., 2011. Interprétation statistique des indicateurs de la qualité de l'écosystème, Lagun'R Recherche et Restauration. Rencontre scientifique autour de l'étang de Berre., Europôle de l'Arbois, Aix-en-Provence, France.

Nia, Y., Ciffroy, P., Khalil, H., Rigaud, S., Garnier, J.-M., soumis. Kinetic resupply of metals in artificial sediments coated with iron oxides using DGT and DGT-PROFS model: humic acids and aging effect. Chemosphere.

Nowack, B., Koehler, S., Schulin, R., 2004. Use of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) in Undisturbed Field Soils. Environmental Science & Technology 38, 1133-1138.

Pardo, E.V., Dauer, D.M., 2003. Particle size selection in individuals from epifaunal versus infaunal populations of the nereidid polychaete Neanthes succinea (Polychaeta: Nereididae). Hydrobiologia 496, 355-360.

Pérez, A.L., Anderson, K.A., 2009. DGT estimates cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate fertilizer applications. Science of the Total Environment 407, 5096-5103.

Pérez, E., Blasco, J., Solé, M., 2004. Biomarker responses to pollution in two invertebrate species: Scrobicularia plana and Nereis diversicolor from the C·diz bay (SW Spain). Marine Environmental Research 58, 275-279.

Picon, P., 2011. Les enjeux de la réhabilitation, les enjeux des Rencontres, Lagun'R Recherche et Restauration. Rencontre scientifique autour de l'étang de Berre., Europôle de l'Arbois, Aix-en-Provence, France.

Pirie, B., Fayi, L., George, S., 1985. Ultrastructural localisation of copper and zinc in the polychaete, Nereis diversicolor, from a highly contaminated estuary. Marine Environmental Research 17, 197-198.

Rainbow, P.S., Geffard, A., Jeantet, A.-Y., Smith, B.D., Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., 2004. Enhanced food-chain transfer of copper from a diet of copper-tolerant estuarine worms. Marine Ecology Progress Series 271, 183-191.

Rainbow, P.S., Poirier, L., Smith, B.D., Brix, K.V., Luoma, S.N., 2006. Trophic transfer of trace metals from the polychaete worm Nereis diversicolor to the polychaete N. virens and the decapod crustacean Palaemonetes varians. Marine Ecology Progress Series 321, 167-181.

Rhee, J.-S., Lee, Y.-M., Hwang, D.-S., Won, E.-J., Raisuddin, S., Shin, K.-H., Lee, J.-S., 2007. Molecular cloning, expression, biochemical characteristics, and biomarker potential of theta class glutathione S-transferase (GST-T) from the polychaete Neanthes succinea. Aquatic Toxicology 83, 104-115.

Roulier, J.-L., Belaud, S., Coquery, M., 2010. Comparison of dynamic mobilization of Co, Cd and Pb in sediments using DGT and metal mobility assessed by sequential extraction. Chemosphere 79, 839-843.

Roulier, J.L., Tusseau-Vuillemin, M.H., Coquery, M., Geffard, O., Garric, J., 2008. Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in Chironomus riparius: First results of an experimental study. Chemosphere 70, 925-932.

Rubin, D.J., Miserez, A., Waite, J.H., Jérôme, C., Stephen, J.S., 2010. Diverse Strategies of Protein Sclerotization in Marine Invertebrates: Structure-Property Relationships in Natural Biomaterials, Advances in Insect Physiology. Academic Press, pp. 75-133.

Ruello, M.L., Sileno, M., Sani, D., Fava, G., 2008. DGT use in contaminated site characterization. The importance of heavy metal site specific behaviour. Chemosphere 70, 1135-1140.

Saiz-Salinas, J.I., Ruiz, J.M., Frances-Zubillaga, G., 1996. Heavy metal levels in intertidal sediments and biota from the bidasoa estuary. Marine Pollution Bulletin 32, 69-71.

Scaps, P., 2002. A review of the biology, ecology and potential use of the common ragworm Hediste diversicolor (O.F. Müller) (Annelida: Polychaeta). Hydrobiologia 470, 203-218.

Sochaczewski, L., Tych, W., Davison, B., Zhang, H., 2007. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). Environmental Modelling & Software 22, 14-23.

Solé, M., Kopecka-Pilarczyk, J., Blasco, J.n., 2009. Pollution biomarkers in two estuarine invertebrates, Nereis diversicolor and Scrobicularia plana, from a Marsh ecosystem in SW Spain. Environment International 35, 523-531.

Stora, G., 2011. La macrofaune benthique de substrat meuble témoin de l'évolution de la qualité de l'écosystème, Lagun'R Recherche et Restauration. Rencontre scientifique autour de l'étang de Berre., Europôle de l'Arbois, Aix-en-Provence, France.

Tack, F.M., Verloo, M.G., 1996. Impact of single reagent extraction using NH4OAc-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. Science of the Total Environment 178, 29-36.

Tipping, E., 1998. Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. Aquatic Geochemistry 4, 3-47.

Verrhiest, G.J., Cortes, S., ClÈment, B., Montuelle, B., 2002. Chemical and bacterial changes during laboratory conditioning of formulated and natural sediments. Chemosphere 46, 961-974.

Villares, R., Carral, E., Puente, X.M., Carballeira, A., 2005. Metal Concentrations in Estuarine Invertebrates in Relation to Sediments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 75, 592-599.

Virgilio, M., Baroncini, N., Trombini, C., Abbiati, M., 2003. Relationships between sediments and tissue contamination and allozymic patterns in Hediste diversicolor (Polychaeta Nereididae) in the Pialassa lagoons (north Adriatic Sea). Oceanologica Acta 26, 85-92.

Wang, W.-X., Fisher, N.S., 1999. Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates. The Science of The Total Environment 237-238, 459-472.

Weimin, Y., Batley, G.E., Ahsanullah, M., 1992. The ability of sediment extractants to measure the bioavailability of metals to three marine invertebrates. Science of the Total Environment 125, 67-84.

Won, E.-J., Raisuddin, S., Shin, K.-H., 2008. Evaluation of induction of metallothionein-like proteins (MTLPs) in the polychaetes for biomonitoring of heavy metal pollution in marine sediments. Marine Pollution Bulletin 57, 544-551.

Zizek, S., Horvat, M., Gibicar, D., Fajon, V., Toman, M.J., 2007. Bioaccumulation of mercury in benthic communities of a river ecosystem affected by mercury mining. Science of the Total Environment 377, 407-415.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'est intéressé aux problématiques associées à la présence d'éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments en milieux côtiers. En s'appuyant sur le cas particulier de l'étang de Berre, une lagune méditerranéenne fortement industrialisée, les études que nous avons menées ont porté sur :

- (i) l'évaluation des niveaux de contamination actuels, la chronologie des apports en contaminants et l'influence de différents facteurs dont la mise en place de réglementations sur les rejets industriels et des rejets de limons par l'usine hydroélectrique,

- (ii) l'évaluation de la mobilité des ETM dans les sédiments et leurs flux à l'interface eau/sédiment avec une attention particulière sur l'influence des conditions d'oxygénation de la colonne d'eau sur cette mobilité et ces flux,

- (iii) l'évaluation de leur biodisponibilité et du risque potentiel qu'ils peuvent constituer pour les écosystèmes benthiques.

Au cours de ce travail, nous avons étudié les différents compartiments des sédiments : la phase particulaire, la phase dissoute et/ou la matrice biologique par des outils classiques (carottes, peepers, codes de spéciation géochimiques, extractions chimiques…) et d'autres plus originaux (DGT, SUSANE, modélisation PROFILE, incubation de carottes, µXRF, biomarqueurs, …). Ceci nous a permis d'avancer dans la caractérisation des problématiques énoncées plus haut en améliorant les connaissances scientifiques fondamentales de certains processus et en apportant des réponses posées par les gestionnaires de l'étang de Berre.

Avancées scientifiques

Nous avons pu identifier les principaux processus diagénétiques qui contrôlaient la mobilité des ETM dans les sédiments. Dans la couche oxique des sédiments de surface, cette mobilité est contrôlée par les réactions d'adsorption/co-précipitation de As, Cr, Ni, Hg/MeHg sur $Fe(OH)_3$ et de Co sur MnO_2. Dans la couche anoxique sous-jacente, elle est contrôlée par les réactions d'adsorption/co-précipitation de As et Hg/MeHg sur FeS/FeS_2 et par la précipitation directe de Co et Ni sous forme de sulfures métallique. La capacité des ETM à diffuser depuis les sédiments vers la colonne d'eau est dépendante de la compétition qui se met en place entre les processus de remobilisation lors de la réduction de $Fe(OH)_3$ et MnO_2 dans la couche suboxique des sédiments et leur piégeage en association avec les sulfures dans le sédiment anoxique ou leur piégeage avec $Fe(OH)_3/MnO_2$ dans la couche oxique des sédiments. Il a aussi montré que pour la plupart des ETM les processus de piégeage dominaient largement les processus de remobilisation mais que selon les conditions du milieu des flux relativement importants vers la colonne d'eau pouvaient se produire. Nous avons aussi pu montrer le cas particulier de Cr qui,

en présence de fortes concentrations en matière organique dissoute, reste relativement mobile dans les sédiments par la formation de complexes organométalliques permettant d'augmenter sa mobilité et sa diffusion vers la colonne d'eau.

Le facteur déterminant dans cette mobilité et ces flux, est l'oxygénation de la colonne d'eau. En conditions anoxiques, des flux importants en Fe, Mn, Cr, Ni, As, Hg et MeHg, mais aussi de ΣH_2S, ΣNH_4, ΣPO_4, vers la colonne d'eau ont pu être observés et quantifiés pour certains d'entre eux. En conditions oxiques, ces flux vers la colonne d'eau diminuent ou s'inversent pour la plupart des espèces et des flux de NO_3^- et NO_2^- apparaissent. Pour des conditions faiblement oxiques, les flux de Co sortant des sédiments apparaissent et ceux de Mn sont fortement augmentés. L'importance des conditions d'oxygénation sur ces flux a pu être attribuée à son influence sur la localisation des principales réactions par rapport à l'interface eau/sédiment. Nous avons montré que l'influence des conditions d'oxygénation vers la colonne d'eau sur les flux d'ETM était plus importante à considérer que les niveaux de contamination des sédiments. L'identification de ces processus complexes contribue à une meilleure compréhension de l'influence des conditions d'oxygénation sur la qualité des eaux et de l'état écologique des milieux côtiers. De telles connaissances sont nécessaires face aux changements auxquels sont soumis ces milieux à l'échelle globale, en lien avec l'augmentation des épisodes d'anoxie saisonniers ou permanents associés à des problématiques d'eutrophisation et de changement climatique.

Une autre avancée de ce travail concerne les informations sur les processus permettant de faire le lien entre la labilité des ETM dans les sédiments, leur bioaccumulation dans un organisme benthique cible largement représenté dans écosystèmes benthiques côtiers, le polychète *Nereis succinea*, et les risques d'écotoxicité qu'ils peuvent engendrer. Nous avons montré le rôle que peuvent avoir les mécanismes biologiques sur le contrôle de la bioaccumulation et la nécessité de les prendre en compte dans les milieux aquatiques côtiers faiblement à modérément contaminés, qui caractérisent la plupart des milieux côtiers. La méthode développée dans ce travail, inspirée des techniques géochimiques portant sur les sédiments, a été d'utiliser une normalisation des teneurs en ETM dans les organismes par rapport à un élément majeur de l'organisme (Ca, S, P, …) pouvant représenter un tissu porteur en particulier, et ainsi, prendre en compte la variabilité physiologique entre les organismes. Ceci a pu être fait grâce à l'analyse des éléments majeurs dans les organismes qui est rarement réalisée. Notons que ces variabilités physiologiques pourraient être diminuées par la sélection plus fine des individus lors du prélèvement (taille, sexe, âge, différentiation de tissus particuliers, …) mais qu'une telle sélection n'est pas tout le temps possible du fait de la difficulté technique qu'elle constitue ou du nombre limité d'individu pouvant être collectés. Des améliorations quant à la localisation et la spéciation des ETM dans les tissus biologiques restent cependant nécessaires et pourraient être apportées

par l'utilisation de techniques analytiques plus poussées que la µXRF (ex : spectroscopie XANES et EXAFS).

Un autre intérêt de ce travail a été l'utilisation de biomarqueurs de défense et de dommage sur des organismes présents dans le milieu naturel, exercice souvent mentionné comme nécessaire pour parfaire leur validation pour des conditions environnementales et physiologiques variables. La quantification de l'induction des métallothionéines comme biomarqueurs de défense s'est avérée inadapté pour l'évaluation du stress que pouvaient constituer les ETM dans les sédiments pour *Nereis succinea* du fait de la présence probable d'autres mécanismes de détoxication chez cet organisme. L'identification de ces mécanismes, qui pourraient être la synthèse de granules épidermiques ou de sphérocristaux dans les cellules épithéliales du tube digestif comme cela a pu être reporté chez une espèce très similaire, *Nereis diversicolor*, pourrait permettre la sélection d'un autre biomarqueur de défense plus adapté pour les polychètes. En revanche, les tests de génotoxicité semblent être des biomarqueurs de dommage efficaces pour *Nereis succinea* puisque des différences ont pu être observées entre différents individus et reliées au niveau global de la contamination des sédiments. Cependant, des tests sur un plus grand nombre d'individus et de sites doivent encore être entrepris pour valider définitivement cet outil.

Pour la première fois, des tests de génotoxicité ont été réalisés sur des extraits de sédiments supposés représenter une fraction biodisponible. Ils ont montré des activités génotoxiques, mutagènes et/ou clastogènes/aneugènes significatives pour certains sites mais qui n'ont pu être reliés à un ETM en particulier. D'autres tests devraient aussi être entrepris pour identifier le(s) composé(s) ou groupes de composés qui pourraient en être responsables.

Enfin, nous avons aussi apporté un certain nombre d'information sur l'utilisation de la technique des DGT, qui est en cours de développement pour son utilisation dans l'évaluation de la biodisponibilité des ETM dans les sédiments. Nous avons montré que le modèle récemment développé DGT-PROFS est un outil robuste pour interpréter les cinétiques d'accumulation des ETM dans les DGT et pour quantifier les concentrations en ETM labiles dans les sédiments naturels anoxiques. Cependant, les protocoles d'utilisation des DGT, impliquant notamment l'homogénéisation des sédiments et leur équilibration pendant un certain temps au laboratoire, ne sont pas compatibles avec des études sur le milieu naturel du fait des fortes modifications biogéochimiques que ces étapes entrainent. Des travaux de validation de cet outil en milieu naturel sont donc nécessaires pour vérifier sa capacité à reproduire la fraction biodisponible des ETM dans les sédiments.

Avancées sur la connaissance de l'étang de Berre

Ces travaux ont contribué à améliorer la connaissance du système « étang de Berre ». Les informations pouvant être utiles à sa gestion peuvent être résumées en plusieurs points :

- la contamination des sédiments de l'étang de Berre a été très importante par le passé avec une chronologie qui diffère entre le Grand Etang et l'étang de Vaïne. Dans le Grand Etang, les niveaux maximums de contamination ont été atteints dans les années 1950-1960 pour tous les ETM. A partir des années 1970, les niveaux de contamination ont fortement diminué sous l'influence des réglementations sur les rejets industriels et nous avons pu estimer ces diminutions à 90% pour Cd et Hg, 80% pour Pb, 70% pour As, 50% pour Zn et 20% pour Cu. Dans l'étang de Vaïne deux périodes de contamination ont pu être mise en évidence en correspondance avec les deux vagues d'industrialisation de ses rives : à partir des années 1930 pour tous les métaux et autour des années 1980 pour Co, Cr et Ni. La deuxième vague d'industrialisation correspond à la mise en place des réglementations et il est plus difficile de quantifier leur influence dans cette zone.

- l'ouverture de l'usine hydroélectrique de Saint-Chamas en 1966 s'est accompagnée par le rejet de fortes quantités de limons faiblement contaminés en provenance de la Durance. Le dépôt de ces limons dans la zone Nord du Grand Etang s'est accompagné par une dilution de la contamination dans les sédiments de surface pouvant être estimé à 80-85% pour Hg et Pb et à 50% pour Cu.

- les concentrations en ETM des sédiments de surface actuel de l'étang de Berre sont les plus faibles depuis plusieurs décennies. Aujourd'hui, les sédiments se caractérisent par des niveaux de contamination faibles (As, Ni, Zn) à modérés (Cd, Cu, Cr, Pb, Hg). Cependant, des niveaux de contamination très forts ont été observés quelques centimètres sous la surface des sédiments dans le Grand Etang et l'étang de Vaïne et nécessite donc de prendre des précautions lors d'éventuels travaux pouvant s'accompagner de remise en suspension de sédiments.

- les niveaux de contamination les plus élevés se retrouvent dans l'étang de Vaïne (Cd, Cu, Cr, Pb, Hg) et la zone sud-ouest du Grand Etang à l'embouchure du chenal de Caronte et le long de la digue du canal du Rove (Cr, Hg) et sont probablement attribués à des rejets récents en ETM par les industries sur le pourtour de l'étang de Vaïne (pour l'étang de Vaïne) et par les industrie dans le chenal de Caronte/Golfe de Fos et/ou l'usine pétrochimique de la Mède (pour la zone sud-ouest du Grand Etang). Une contamination modérée en Hg a aussi été mise en évidence dans le golfe de Saint-Chamas et est associée à des rejets historiques locaux.

- les ETM sont majoritairement piégés dans les sédiments mais des flux depuis les sédiments vers la colonne d'eau ont pu être mis en évidence mais varient fortement selon les conditions d'oxygénation de la colonne d'eau. Les conditions anoxiques dans la zone sud du Grand Etang favorisent des flux importants vers la colonne d'eau pour la plupart des ETM et en ΣH_2S, ΣNH_4 et ΣPO_4 qui diminuent fortement ou s'inverse tout en devenant plus importants pour Co, Mn et NO_3^- en conditions oxiques. Ces apports pourraient contribuer à la dégradation de la qualité des eaux et à la dégradation de l'écosystème de l'étang de Berre du fait de la toxicité potentielle de certaines espèces (ex : ETM, NH_4^+ ou H_2S) mais aussi contribuer à l'eutrophisation

de la zone (ΣPO_4, ΣNO_3). Cependant, la présence d'organisme benthique dans l'étang de Vaïne influence probablement ces flux. Dans ce travail, cette influence n'a pu être quantifiée et d'autre techniques devraient être utilisées telles que les chambres benthiques afin de mesurer les flux totaux à l'interface prenant en compte aussi l'activité macrobenthique. Des travaux restent aussi à entreprendre pour estimer l'importance de ces flux à l'échelle de l'étang de Berre.

- Dans le cas d'un arrêt des rejets hydroélectriques la modification majeure attendue serait une déstratification de la colonne d'eau et la réoxygénation des fonds du Grand Etang. Une réoxygénation complète et permanente de la colonne d'eau entrainerait probablement l'arrêt ou la diminution des flux de la plupart des ETM et des espèces telles que ΣH_2S, ΣNH_4, ΣPO_4 mais s'accompagnerait de flux importants de ΣNO_3. Une réoxygénation simplement partielle du fond de la colonne d'eau s'accompagnerait probablement par des flux plus importants en Mn et Co. Là aussi la recolonisation des fonds pourraient fortement impacter ces flux et devra être prise en compte dans le futur.

- Les travaux sur les sédiments et l'organisme benthique cible, *Nereis succinea*, ont permis de montrer que parmi les ETM étudiés, As, Ni et Cu ne constituent *à priori* pas un risque particulier pour l'écosystème benthique du fait de leurs faibles niveaux de contamination (As et Ni) ou de la faible biodisponibilité dans les sédiments (Cu). Pour Cd, Cr, Hg et Pb, leur biodisponibilité et bioaccumulation peuvent être importantes dans l'étang de Vaïne ou le golfe de Saint-Chamas (Hg) et pourraient contribuer à un stress pour les organismes benthiques.

- le choix de *Nereis succinea* s'est révélé comme un bioindicateur relativement sensible pour l'estimation de la biodisponibilité des ETM cités précédemment. Il n'est cependant pas adapté pour l'estimation du risque que constitue Co et Zn dans les sédiments et d'autres bioindicateurs devraient être testés tels que le bivalve *Brachidontes marioni* qui serait pertinent en vue d'un développement probable d'activités ostréicoles ou mytilicoles dans l'étang de Berre.

- les tests de génotoxicité réalisés sur des organismes provenant de quelques sites semblent prometteurs pour l'estimation du stress global que subissent ces organismes benthiques mais reste cependant à valider.

- la présence de contaminants dans les sédiments du golfe de Saint-Chamas (Hg) et dans l'étang de Vaïne (ETM et contaminants organiques) pourrait expliquer les plus faibles densités et diversités spécifiques de la macrofaune benthique dans ces zones. Cependant dans le Grand Etang, la variabilité des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau semblerait être la principale cause de la dégradation de ces peuplements.

Dans un contexte de restauration et dans l'objectif d'atteindre un bon état écologique de l'étang de Berre dans les années à venir, nous pouvons dire que malgré l'efficacité des mesures prises pour diminuer les rejets en contaminants, la présence de contaminants dans les sédiments de

surface participe sans doute localement à la dégradation des écosystèmes benthiques de l'étang de Berre. Quelles pourraient être les mesures envisageables pour limiter cette dégradation ?

- la mise en place de techniques de management de sédiments contaminés telles que le dragage ou le « sediment capping ». Si ces techniques permettraient d'éliminer les problèmes de contamination, ils entraineraient une très forte dégradation des organismes benthiques (macrofaune, herbiers reliques) qui ont réussi à se maintenir jusqu'à aujourd'hui mais aussi des coûts importants concernant la réalisation de ces travaux et la gestion des sédiments dragués à terre du fait qu'ils dépassent en profondeur, pour plusieurs éléments, le niveau N2 (arrêté du 14 juin 2000 concernant les sédiments de dragage en milieu estuariens) entrainant l'interdiction de leur immersion. Personnellement, le dragage ou le « sédiment capping » ne me semblent pas appropriés dans un zone telle que l'étang de Berre, ni même économiquement ou écologiquement souhaitables.

- une solution, qui me semble plus adaptée, serait de privilégier l'atténuation naturelle de la contamination en laissant au système le temps d'enfouir progressivement les contaminants plus en profondeur dans le sédiment. Cette solution prendra nécessairement plusieurs décennies pendant lesquelles des études devront être menées dans l'étang de Vaïne et le golfe de Saint-Chamas afin d'évaluer les capacités des contaminants à intégrer des espèces biologiques d'intérêts pour l'homme (ex : poissons, moules, huitres). En parallèle, il est important de maintenir les normes sur les rejets industriels ou urbains dans l'étang mais aussi d'accentuer les efforts pour identifier et limiter les sources diffuses de contaminants.

Enfin, la contamination n'étant pas le seul facteur responsable de la dégradation de la macrofaune benthique, l'amélioration de l'état écologique de l'étang nécessite la diminution des stress environnementaux auxquels l'écosystème benthique est toujours exposé : apports en matière en suspension, variation de la salinité, anoxie occasionnelle sur les bordures côtières ou très fréquentes dans les zones plus profondes, … . Une telle amélioration est attendue dans le cas d'un arrêt des rejets hydroélectriques. Elle devrait aussi permettre aux peuplements benthiques de mieux résister aux stress chimiques liés à la présence de contaminants présents dans les sédiments dans l'attente de leur enfouissement.

ANNEXE I : COMPLEMENTS AU CHAPITRE MATERIELS & METHODES

A : ANALYSES PAR SPECTROPHOTOMETRIE

A-1. Alcalinité totale et carbonates

A-1.1. Définition de l'alcalinité totale

L'alcalinité totale d'une eau est définie comme sa capacité à neutraliser des protons jusqu'à un seuil de référence. Expérimentalement ce seuil est fixé par le couple acide/base H_2CO_3/HCO_3^- pour une force ionique nulle et à 25°C (pk = 4.5) (Dickson, 1981). Dans une eau côtière (salinité 30 et à 25°C) la valeur de $pk_{H2CO3/HCO3-}$ est de 5.9 (Boudreau, 1997), et l'alcalinité totale représente donc l'ensemble des accepteurs de protons de pk ≥ 5.9 (bases faibles de pk_a ≥ 5.9 et base fortes) moins l'ensemble des donneurs de protons (acides faibles dont le pk < 5.9 et acide forts) exprimé en équivalent.L^{-1}.

Dans une eau de mer oxique de salinité 35, de température 20°C et de pH 7.5-8.5, les principaux couples acide/base à considérer sont H_2CO_3/HCO_3^- (pk = 5.9), HCO_3^-/CO_3^{2-} (pk = 9.0), $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ (pk = 8.6), $H_4SiO_4/H_3SiO_4^-$ (pk = 9.5), $H_3SiO_4^-/H_2SiO_4^{2-}$ (pk = 12.6), HSO_4^-/SO_4^{2-} (pk = 2.0), H_2O/OH^- et H^+/H_2O (pk = 13.5) et l'alcalinité ale correspond à :

$$Alc\ totale = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [OH^-] - [HSO_4^-] - [H^+]$$

Dans les eaux interstitielles anoxiques, l'apparition de composés tels que $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (pk = 6.0), HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} (pk = 8.9), NH_4^+/NH_3 (pk = 9.4), H_2S/HS^- (pk = 6.6), $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ (pk = 1.6) participent à l'alcalinité totale et doivent être pris en compte. L'alcalinité totale s'exprime alors :

$$Alc\ totale = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [NH_3] + [HS^-] + [OH^-] - [H_3PO_4] - [HSO_4^-] - [H^+]$$

A-1.2. Principe de la mesure et mode opératoire

La méthode utilisée a été développée par Sarazin et al. (1999) et a été adaptée aux salinités et aux concentrations en alcalinité totale pour les échantillons provenant de l'étang de Berre.

Typiquement, entre 250 et 500 µl d'échantillon sont ajoutés à 2 ml d'un réactif coloré composé de 25 ml d'une solution de bleu de bromophénol (500 $mg.l^{-1}$), de 10 ml d'acide méthanoïque (HCOOH à 0.1 M) et complété à 250 ml avec du NaCl (entre 20 et 35 $g.l^{-1}$ selon la salinité des échantillons étudiés).

L'acide formique est un acide faible dont le pk du couple $HCOOH/HCOO^-$ est légèrement inférieur au pk du couple H_2CO_3/HCO_3^- ($pk_{HCOOH/HCOO-}$ = 3.43 et $pk_{H2CO3/HCO3-}$ = 4.5 à 25°C et pour une force ionique I = 0 .7 M). Le bleu de bromophénol est un indicateur coloré dont le pk du couple BBH/BB^- est très proche de celui du couple HCOOH/HCOO- ($pk_{BBH/BB-}$ = 3.86 à 25°C et pour une

force ionique I = 0 .7 M). La forme acide de l'indicateur (BBH, pour pH < pk_{BBH/BB^-}) est de couleur jaune-vert et sa forme basique (BB^-, pour pH > pk_{BBH/BB^-}) est de couleur bleue. La solution de NaCl permet de tamponner la force ionique de la solution afin de limiter les variations des pk des couples $HCOOH/HCOO^-$ et BBH/BB^-.

Lorsque l'échantillon est mis en présence du réactif, l'ensemble des bases dissoutes de l'échantillon sont neutralisées par l'acide formique pour former du formiate $HCOO^-$. L'augmentation du pH induit par la consommation d'acide formique va modifier les proportions des différentes formes de l'indicateur coloré. La couleur de la solution passe d'une couleur jaune-verte à une couleur plus ou moins bleue dépendamment de la quantité d'acide ayant été neutralisée. L'absorbance de la solution est lue à 590 nm.

Les étalons de concentration de 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ; 10 et 12.5 mM sont fabriqués avant chaque série d'analyse à partir de $NaHCO_3$ dans une solution de NaCl de concentration entre 20 et 35 g/l selon la salinité des échantillons étudiés.

Des précautions particulières quand à la conservation des échantillons avant analyse doivent être prises pour éviter que les carbonates ne s'équilibre avec le CO_2 atmosphérique et dans le cas des eaux interstitielles du fait de la présence d'espèces réactives à l'oxydation telles que HS^- ou d'espèces volatiles tels que NH_3. Ces échantillons sont stockés à 4°C dans des flacons présentant le plus petit volume d'air possible fermés hermétiquement et analysés dans les 5 jours suivants leur prélèvement.

A-1.3. Détermination des concentrations en carbonates

L'alcalinité totale intègre donc les concentrations de nombreuses espèces dissoutes. En pratique, selon les conditions du milieu la contribution de certaines espèces à l'alcalinité va pouvoir être négligeable. Pour cela il est nécessaire de calculer ou d'estimer les concentrations de chacune des espèces entrant dans le calcul de l'alcalinité totale pour en déduire la concentration des carbonates.

Les gammes de concentrations (minimum, maximum, moyenne et écart-type) de ces différentes espèces dans le bas de la colonne d'eau et dans les eaux interstitielles de l'étang de Berre obtenues durant ces trois dernières années sont reportées dans le Tableau 23. Les concentrations des différentes espèces dissoutes ($B(OH)_4^-$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, H_3PO_4, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NH_3, HS^- et HSO_4^-) ont été calculées par un code de spéciation géochimique à partir des concentrations totales des espèces dissoutes de Bore total (B_{tot}), de silice totale (Si_{tot}), d'orthophosphates (ΣPO_4), de sulfure totaux (ΣH_2S) ou d'une forme chimique d'un éléments (NH_4^+) et des conditions physicochimiques du milieu (pH, salinité, Eh et température). Les concentrations en B_{tot} ont été déduites de la loi de Dittmar à partir des gammes de salinités mesurées. Les concentrations en ΣPO_4 et ΣH_2S ont été mesurées directement dans les échantillons. Les concentrations en Si_{tot} sont fixées à partir des gammes de concentrations

observées dans la lagune de Thau (10 µM dans la colonne d'eau et augmentant linéairement avec la profondeur jusqu'à 600 µM dans les eaux interstitielles ; Metzger et al., 2007). Les concentrations en ions H^+ et OH^- sont déterminées directement d'après le pH des eaux. Les teneurs en HCO_3^- et CO_3^{2-} sont calculées à partir des équations de l'alcalinité totale et des constantes d'équilibres du couple HCO_3^-/CO_3^{2-}.

	COLONNE D'EAU (n = 105)		EAU INTERSTITIELLE (n = 70)	
	min-max	moy (sd)	min-max	moy (sd)
Alcalinité totale (µM)	**2180-3596**	**2883 (305)**	**2551-15665**	**8693 (3382)**
CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES				
Salinité	21-37	32 (6)	19-35	28 (5)
pH	7.4-8.0	7.7 (0.2)	7.5-8.2	7.8 (0.3)
Eh (mV/ENH)	0-350		-200-0	
BASES (µeq/l)				
HCO3-	**1875-3222**	**2510 (269)**	**2041-13092**	**6815 (2732)**
CO32-	**133-394**	**247 (69)**	**230-2267**	**861 (494)**
B(OH)4-	24-57	39 (9)	22-90	44 (16)
H3SiO4-	<0.001	<0.001	< 0.1	< 0.1
H2SiO42-	20-184	35 (37)	152-1272	717 (320)
HPO42-	<1-11	3 (3)	<1-81	37 (19)
PO43-	<0.3	<0.3	<0.1-20	7 (5)
NH3	<1-8	2 (1)	12815	15 (10)
HS-	<1-166	46 (53)	4-459	194 (124)
OH-	<1-2	1.6 (0.5)	<1-4	2 (1)
ACIDES (µeq/l)				
H3PO4	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
HSO4-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
H+	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
% carbonates	**90-98%**	**96% (2)**	**81-93%**	**88% (2)**

Tableau 23 : Valeurs moyennes, écart-type, valeurs minimales et maximales de pH, salinité, Eh ainsi que des concentrations en espèces chimiques en solution jouant un rôle dans l'alcalinité totale, dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles dans l'étang de Berre. La proportion des carbonates dans le calcul de l'alcalinité totale est aussi reporté.

Dans l'étang de Berre, l'alcalinité totale est donc essentiellement contrôlée par les (HCO_3^- et CO_3^{2-}) dans la colonne d'eau (90-98%) et dans les sédiments (81-93%). La seconde espèce dominante est $H_2SiO_4^{2-}$ qui peut compter jusqu'à 5% dans la colonne d'eau et 10 % dans les sédiments. Les sulfures (HS^-) contribuent à l'alcalinité totale jusqu'à environ 5 % dans les eaux interstitielles et pour les plus fortes concentrations rencontrées dans la colonne d'eau (100 µM).

A-2. Orthophosphates totaux

Le dosage des phosphates inorganiques totaux a été réalisé d'après la méthode de Murphy et Riley (1962). Cette méthode consiste à former de l'acide phosphomolybdique en faisant réagir les PO_4 présent dans l'échantillon avec du molybdate d'ammonium en milieu acide et en présence d'antimoine, puis de le réduire ce complexe par l'acide ascorbique en bleu de phosphomolybdène dont la concentration est déterminée par colorimétrie à 885 nm.

Une solution de molybdate d'ammonium (R1) est préparée en dissolvant 15 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24,4}H_2O$ dans 500 ml d'eau déionisée à 50°C et en agitant. Une solution d'acide sulfurique à 2.5 M (R2) est préparée en diluant 140 ml de H_2SO_4 concentré (98%) dans 1 L d'eau

déionisée. Une solution d'oxytartrate de potassium et d'antimoine (R3) est préparée en dissolvant 0.68 g de $K(SbO)C_4H_4O_6$ dans 500 ml d'eau déionisée. Ces trois réactifs (R1, R2 et R3) sont mélangés dans les proportions : 100ml de R1, 250 ml de R2 et 50 ml de R3, qui est une solution stable pendant plusieurs mois stockée à l'obscurité et au frais. La solution d'acide ascorbique (R4) est préparée le jour même de l'analyse en dissolvant 1.068 g de $C_6H_8O_6$ dans 10 ml d'eau déionisée. Elle est ajoutée à un volume du mélange R1, R2 et R3 dans des proportion 1/5 (ex : 2 ml de R4 dans 8 ml de R1+R2+R3).

Un volume de 100 µl de ce mélange de réactif est ajouté à 1 ml d'échantillon et la lecture de l'absorbance est effectuée à 885 nm au bout de 5 min.

Les étalons 0, 2.5, 5, 10, 15 et 20 µM sont fabriqués par dilution d'une solution mère de ΣPO_4 à 1000 µM fabriquée à partir d'un sel de KH_2PO_4.

A-3. Sulfates

Les ions SO_4^{2-} précipitent en présence de chlorure de barym ($BaCl_2$), en milieu acide, en sulfate de baryum ($BaSO_4$). Ce précipité blanc est maintenu en suspension à l'aide d'un tensio-actif (solution de tween 20). L'analyse de SO_4^{2-} est effectuée par turbidimétrie en mesurant l'absorption de la solution à 650 nm.

La solution de tween 20 est préparée en ajoutant 5 ml de tween 20 et 15 ml d'eau déionisée. La solution de chlorure de baryum est préparée par dissolution de 10 g de $BaCl_2$ dans 100 ml d'eau déionisée. Les deux solutions sont mélangées et constituent le mélange réactif utilisé pour le dosage des sulfates.

Pour les échantillons d'eau salée, 3.92 ml d'eau déionisée, 80 µl d'HCl 10% et 400 µl du mélange réactif sont ajoutés à 80 µl d'échantillon. Pour les étalons, 80 µl d'HCl 10% et 400 µl du mélange réactif sont ajoutés à 4 ml d'étalon. Le facteur de dilution pour les échantillons est de 50. Les solutions sont agités et laissées reposer 15 min. Avant l'analyse, les solutions sont à nouveau agitées pour remettre l'ensemble du précipité en suspension et l'absorbance est lue à 650 nm.

Les étalons de concentrations en SO_4^{2-} de 0, 50, 100, 250, 500 et 1000 µM sont préparés à partir d'une solution mère de Na_2SO_4 à 10 mM.

Les échantillons pour les SO_4^{2-} n'étant ni acidifiés, ni dégazés, la mesure des sulfates correspond à la somme de SO_4^{2-} initialement présent dans l'échantillon et des ΣH_2S qui se sont oxydés entre le prélèvement et l'analyse. Les données en SO_4^{2-} sont donc déduites de la différence entre les concentrations de SO_4^{2-} mesurées dans l'échantillon et les concentrations de ΣH_2S mesurés dans ces mêmes échantillons. Généralement la contribution des ΣH_2S aux concentrations de SO_4^{2-} mesurées est toujours < 5 %.

A-4. Sulfures dissous

Du fait de la très forte réactivité des sulfures dissous une fois prélevée (oxydation et volatilisation), les sulfures de l'échantillon sont piégés par réaction avec un réactif de piégeage le plus rapidement possible sous forme insoluble de ZnS. Ce précipité est maintenu en suspension dans la solution contenant un tensio-actif, la gélatine. Leur analyse s'effectue le plus rapidement possible, dans les 24h après prélèvement. Le sulfure présent sous forme ZnS réagit avec le dichlorure de N,N'-diméthyl-1,4-phénylène diammonium (H2) pour donner un dérivé incolore du bleu de leucométhylène, qui en ensuite oxydé en bleu de méthylène par du sulfate ferrique (H3), dont la concentration est déterminée par colorimétrie à 665 nm. Afin d'éliminer les interférences lors de la mesure avec les nitrites présents dans l'échantillon de l'acide sulfamique (H_3NO_3S) (H1) est aussi ajouté à la suspension.

Le réactif de piégeage des sulfures est une solution de chlorure de zinc, préparée par dissolution de 3 g de $ZnCl_2$ dans environ 750 ml d'eau déionisée, auxquels 3 g de gélatine sont ajoutés et dissous à chaud et en agitant. Après avoir laisser refroidir la solution, 5 ml de chloroforme sont ajoutés (pour la conservation de la solution) et le volume est complété à 1L. Cette solution est stable plusieurs semaines. Les réactifs H1, H2 et H3 utilisés sont ceux commercialisés dans le kit colorimétrique Merck Spectroquant14779.

Les échantillons contenant les sulfures à doser sont ajoutés au réactif de piégeage dans des proportions permettant de maintenir un large excès de Zn par rapport aux sulfures. Typiquement entre 200 µl et 750 µl d'échantillon sont ajoutés à 2 ml de réactif de piégeage. Ensuite 1 goutte de chaque réactif (H1, H2 et H3) est ajoutée à l'échantillon. Après une dizaine de minutes, l'absorbance des solutions sont lue à 665 nm.

Une solution mère de ΣH_2S à 1000 µM est fabriqué par dissolution de 1.2 g de $Na_2S,9H_2O$ dans 500 ml d'eau déionisée préalablement dégazée (bouillie) puis diluée par 10 en en prélevant 50 ml auxquels sont ajoutés 200 ml de réactif de piégeage et 250 ml d'eau déionisée dégazée. Les étalons de ΣH_2S à 0, 25, 50, 100, 200 et 400 µM sont préparés par dilution de la solution mère. La solution mère et les étalons sont repréparés à chaque série de mesures.

Les gammes de concentration de ΣH_2S présents dans les échantillons, nécessaires à la détermination des volumes d'échantillons et d'étalons à ajouter au réactif de piégeage pour être dans les gammes de linéarité de la gamme d'étalonnage, sont déterminées rapidement sur quelques échantillons.

B : PROFILS HAUTE RESOLUTION DE O_2, pH et H_2S PAR MICROELECTRODES

B-1. Oxygène dissous

Les microélectrodes utilisées pour la détermination des concentrations d'oxygène sont de type Clark. Leur principe repose sur la mesure de l'intensité du courant entre deux électrodes (une cathode et une anode) entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel constante (méthode ampérométrique). L'oxygène dissous présent dans le milieu extérieur diffuse à travers la pointe de l'électrode et est réduit au niveau de la surface de la cathode. Le courant mesurée est fonction de la concentration en oxygène.

Les électrodes utilisées ont une pointe de 50 µm. La différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode est de -0.8 V. Les électrodes sont connectées à un picoampèremètre (PA2000, Unisense) qui converti l'intensité de réduction de l'oxygène en un signal en mV. La gestion du micromanipulateur et les signaux transmis par le picoampèremètre sont gérés sur ordinateur par le logiciel Profix ou Sensortrace.

Deux électrodes sont positionnées sur le micromanipulateur et les profils sont réalisés simultanément avec une résolution de 50 µm entre environ 5 mm au dessus de l'interface et jusqu'à la disparition complète de l'oxygène sous l'interface. La vitesse de déplacement du micromanipulateur est fixée à 8000 $\mu m.s^{-1}$. Les mesures d'oxygène sont effectuées pendant 5 secondes et après 8 secondes d'attente à chaque niveau après déplacement de l'électrode.

Une étape de polarisation est nécessaire avant la mesure afin d'éliminer l'oxygène présent dans l'électrolyte de l'électrode. Cette étape consiste à placer les électrodes dans une eau saturée à 100 % d'oxygène (bullage d'air) et à appliquer la différence de potentiel (-0.8 V) entre la cathode et l'anode. La polarisation est effectuée juste avant l'analyse jusqu'à l'obtention d'un signal stable (obtenu généralement au bout de 2 heures).

La calibration de l'électrode est faite entre les mesures effectuées dans l'eau surnageante dont les concentrations en oxygène sont mesurée à l'aide d'un oxymètre (HQ40d multi, Hach) et des concentrations nulles, obtenues en fin de profil dans le sédiment anoxique.

B-2. pH et H_2S

B-2.1. Principe et mode opératoire

Le fonctionnement des microélectrodes de H_2S est similaire à celui des électrodes de O_2 (méthode ampérométrique). Le H_2S dissous présent dans le milieu extérieur diffuse à travers la pointe de l'électrode et pénètre dans l'électrolyte alcalin où ils vont passer sous forme HS^-. Les ions HS^- sont immédiatement oxydés par le ferricyanure, produisant du ferrocyanure et des sulfures (S^0). Le signal de courant est généré par la réoxydation du ferrocyanure à la surface de

l'anode qui est fonction de la concentration en H_2S à l'extérieur du milieu.
Les microélectrodes de pH sont des versions miniaturisées des électrodes de pH à membrane de verre et sont utilisées avec une électrode de référence externe.

Les électrodes utilisées ont une pointe de 100 µm (H_2S) et 500 µm (pH). Pour la mesure de H_2S, la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode est de 0.08 V. Les électrodes sont connectées à un picoampèremètre (PA2000, Unisense) qui converti l'intensité de réoxydation du ferrocyanure en un signal en mV.
Pour la mesure du pH, la différence de potentiel entre la microélectrode de verre et une électrode de référence est mesurée par un picoampèremètre. L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl avec un électrolyte de KCl 3M qui est maintenu dans l'eau surnageante de la carotte.
Les microélectrodes de pH et H_2S sont disposées côte à côte sur le micromanipulateur et leurs profils sont réalisés simultanément avec une résolution de 500 µm entre environ 10 mm au dessus de l'interface et environ 100 mm sous l'interface. La vitesse de déplacement du micromanipulateur est fixée à 8000 $\mu m.s^{-1}$. Les mesures de pH et H_2S sont effectuées pendant 5 secondes et après 60 secondes d'attente à chaque niveau après déplacement de l'électrode.
Une étape de polarisation est nécessaire pour les microélectrodes pour H_2S. Cette étape s'effectue en imposant une différence de potentiel de 0.08 V aux électrodes immergées dans une solution d'eau à saturation d'oxygène afin d'éliminer les sulfures et de rétablir un rapport ferrocyanure et ferricyanure constants dans l'électrolyte. La polarisation est effectuée juste avant l'analyse jusqu'à l'obtention d'un signal stable (obtenu généralement au bout de 2 heures).
La calibration des microélectrodes pour H_2S est effectuée dans 150 ml d'une solution tampon à pH4 et dans laquelle de l'azote est mis à barboté dans une cellule de calibration Unisense. Ensuite, le système de bullage est positionné au dessus de la solution pour maintenir un flux d'azote sortant de la cellule et éviter la pénétration d'oxygène. La solution est agitée au moyen d 'un barreau aimantée et des volumes de 1 ml d'une solution mère de sulfure (3 mM) sont injectés consécutivement dans la solution. Entre chaque ajout, l'agitation est arrêtée, les signaux mesurés par les électrodes relevés et les concentrations en H_2S dans la solution sont calculées. Les mesures de pH sont calibrées dans des solutions standards de pH.

B-2.2. Calcul des sulfures totaux

Seuls les ions H_2S pénètrent à travers la pointe de la microélectrode et vont contribuer au signal mesuré. La concentration des ions H_2S en solution ne constitue généralement qu'une petite partie des sulfures dissous. Les concentrations de la forme S^{2-} étant négligeables dans les conditions environnementales (pk = 18 ; Rickard et Morse, 2005), la concentration en H_2S est dépendante de la constante d'équilibre du couple H_2S/HS^- (pk_S = 6.51 à 25°C et une salinité de

35), des concentrations en sulfure total (ΣH_2S) et du pH dans la solution. D'après la loi d'action de masse et le bilan de matière pour le couple H_2S/HS^-, la concentration en sulfure total de la solution peut-être calculée à partir de l'équation ci dessous.

$$\Sigma H_2S = [H_2S]\left(1 + \frac{10^{-pk_s}}{10^{-pH}}\right) \qquad \text{(Equation A-1)}$$

Pour remonter au profil de sulfure total, il est donc nécessaire de connaître les profils de pH. C'est pourquoi les profils de pH et de H_2S sont mesurés simultanément.

BIBLIOGRAPHIE

Anderson, L., 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. Analytica Chimica Acta 110, 123-128.

Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments, Berlin.

Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. Deep Sea Research 28, 609-623.

Hall, P.O.J., Aller, R.C., 1992. Rapid, small-volume, flow injection analysis for ∑CO2 and NH4+ in marine and freshwaters. Limnology and Oceanography 37, 1113-1119.

Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., PrÈvot, F., JÈzÈquel, D., 2007. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature. Estuarine, Coastal and Shelf Science 72, 406-419.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 27, 31-36.

Rickard, D., Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). Marine Chemistry 97, 141-197.

Sarazin, G., Michard, G., Prevot, F., 1999. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. Water Research 33, 290-294.

ANNEXE II: SYNTHESE DES DONNEES DU CHAPITRE III

A : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS DE SURFACE

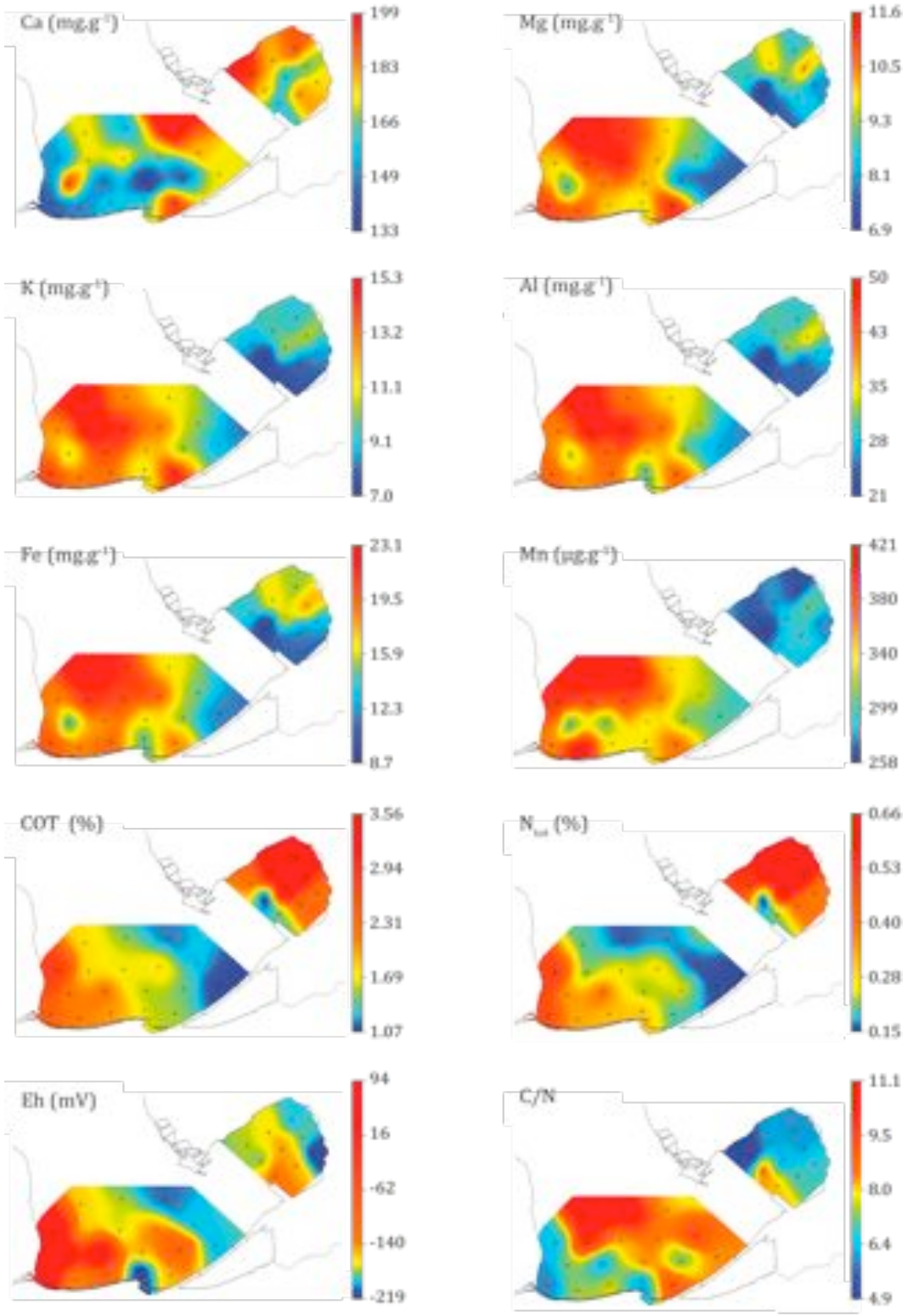


Figure 75: Distribution des principaux constituants dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface.

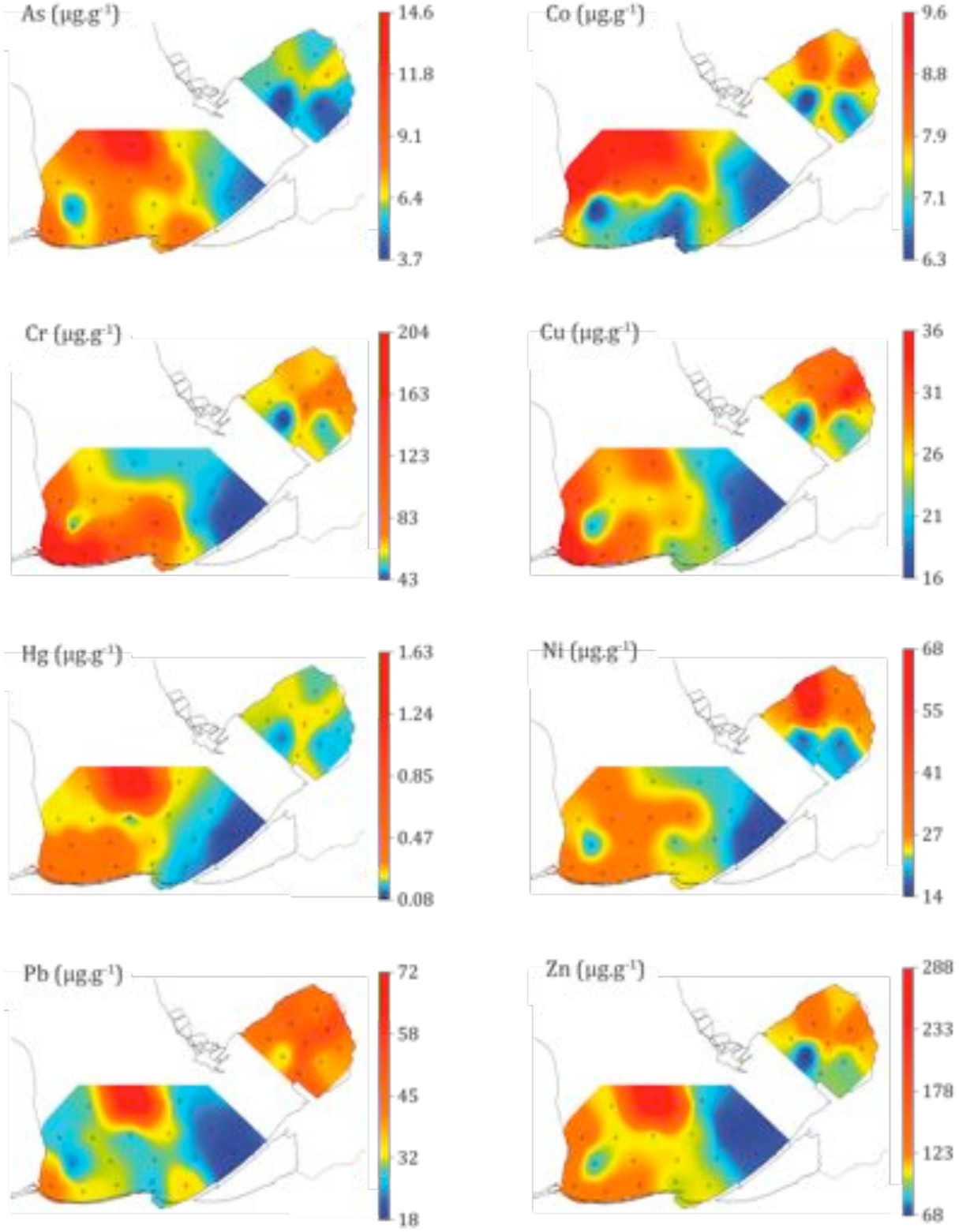


Figure 76: Distribution des ETM dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface.

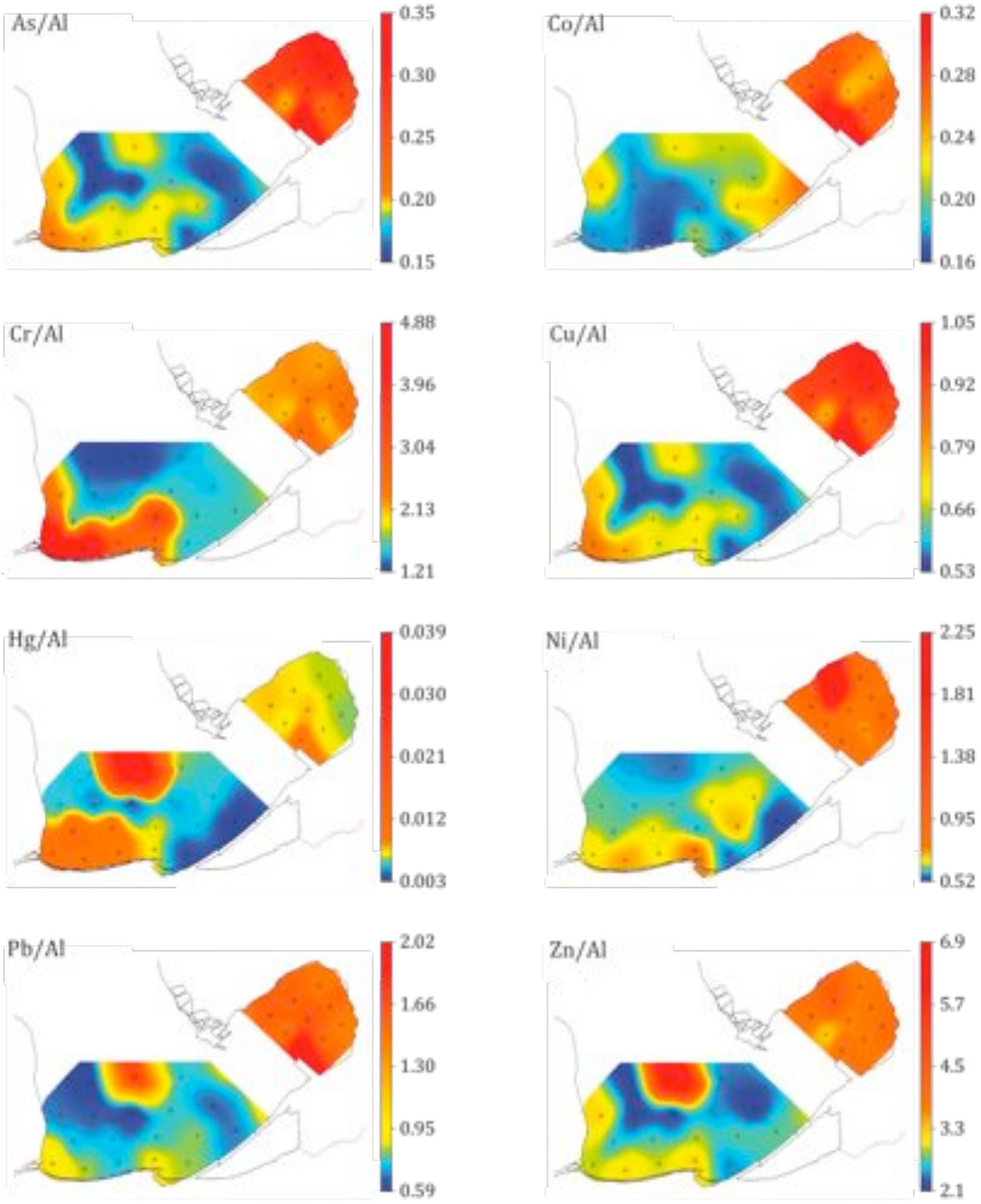


Figure 77: Distribution des ETM normalisés à Al dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface.

Tableau 24 : Coordonnées GPS, et principales caractéristiques physique et chimiques de la fraction < 63 µm des sédiments de surface échantillonnés en février 2008.

Site	Latitude DMS	Longitude DMS	prof (m)	Salinité	Eh (mV/ENH)	N (%)	COT (%)	C/N mol.	Ca (mg.g^{-1})	+/-	Mg (mg.g^{-1})	+/-	K (mg.g^{-1})	+/-	Fe (mg.g^{-1})	+/-	Al (mg.g^{-1})	+/-
EB-1	43,24,23.0	5,3,51.768	7.8	36.2	89	0.48	2.47	6.0	144	3	10.9	0.2	14.0	0.3	20.0	0.4	42.7	0.4
EB-2	43,24,14.7	5,4,53.976	8.3	35.9	-136	0.34	2.13	7.4	150	2	10.7	0.2	13.2	0.2	18.7	0.4	39.7	0.4
EB-3	43,24,25.2	5,6,0.252	8.6	36.7	-86	0.31	2.04	7.6	159	6	10.0	0.4	13.4	0.2	19.4	0.2	42.2	0.4
EB-4	43,24,29.5	5,7,10.488	9.0	36.8	-219	0.30	1.63	6.3	162	2	9.7	0.1	11.0	1.0	14.8	0.1	31.1	0.4
EB-5	43,24,24.1	5,8,15.684	9.2	36.1	-150	0.19	1.52	9.2	192	3	11.1	0.2	14.5	0.2	18.5	0.4	42.2	0.5
EB-6	43,24,57.6	5,4,31.404	7.0	31.9	94	0.36	2.21	7.2	189	7	9.0	0.3	11.1	0.3	14.7	0.2	33.4	0.9
EB-7	43,25,1.2	5,5,47.94	8.6	36.8	84	0.39	2.18	6.5	149	4	10.4	0.2	14.0	0.3	18.6	0.8	42.6	0.4
EB-8	43,25,3	5,7,14.448	8.9	37.0	-151	0.22	1.57	8.3	133	3	10.1	0.2	12.1	0.1	16.5	0.2	37.7	0.7
EB-9	43,25,6.24	5,8,33.18	8.8	33.3	-86	0.23	1.43	7.3	146	2	8.0	0.1	10.3	0.1	15.3	0.2	31.5	0.4
EB-10	43,25,13.8	5,9,48.6	8.9	34.2	-195	0.15	1.07	8.4	173	4	7.6	0.2	8.7	0.1	11.8	0.2	26.7	0.3
EB-11	43,25,37.5	5,5,13.452	8.5	34.8	-151	0.21	1.79	10.0	172	4	11.0	0.2	14.9	0.3	21.2	0.4	47.9	1.2
EB-12	43,25,40.4	5,6,26.496	9.0	36.5	-171	0.24	1.67	8.3	175	3	11.3	0.2	14.5	0.2	20.5	0.3	47.6	0.8
EB-13	43,25,44.0	5,7,42.96	9.0	36.2	-141	0.24	1.74	8.5	167	2	10.1	0.2	13.1	0.2	19.5	0.3	42.0	0.6
EB-14	43,25,50.1	5,9,5.076	8.7	32.5	-194	0.16	1.25	9.4	180	4	9.0	0.2	10.2	0.2	15.0	0.3	32.8	0.6
EB-15	43,25,37.5	5,4,7.428	7.3	29.4	94	0.51	2.86	6.5	153	6	10.0	0.4	12.8	0.1	18.7	0.7	41.0	0.8
EB-16	43,26,25.8	5,5,4.56	8.3	34.6	-156	0.20	1.79	10.6	174	3	11.6	0.2	15.3	0.3	23.1	0.5	49.9	0.5
EB-17	43,26,34.8	5,6,31.824	8.8	35.0	-177	0.16	1.49	11.1	160	5	11.1	0.3	13.0	0.1	21.2	0.6	41.7	0.5
EB-18	43,26,33.7	5,8,2.976	8.6	32.1	-206	0.17	1.18	8.3	199	2	9.9	0.1	11.2	0.3	16.7	0.2	36.2	0.2
EV-1	43,28,53.4	5,12,31.89	4	28.0	-193	0.64	3.33	6.1	189	8	8.7	0.3	9.2	0.1	15.4	0.5	29.7	1.0
EV-2	43,28,22.0	5,12,53.89	5	28.2	-184	0.61	3.24	6.2	167	4	10.2	0.3	10.4	0.1	17.7	0.5	34.6	0.6
EV-3	43,27,54.3	5,13,15.88	5.2	28.3	-216	0.40	2.30	6.8	177	5	8.0	0.2	8.6	0.2	13.6	0.3	28.2	0.7
EV-4	43,28,31.8	5,11,42.18	3.6	27.3	-162	0.63	3.38	6.2	180	5	9.9	0.3	9.5	0.2	16.4	0.4	30.4	0.5
EV-5	43,28,2.28	5,12,9.9	4.7	27.8	-146	0.66	3.56	6.3	162	3	9.1	0.1	10.2	0.1	15.9	0.2	32.1	0.4
EV-6	43,27,32.4	5,12,39.56	5.6	28.0	-149	0.41	2.43	6.9	182	6	8.6	0.3	8.0	0.2	11.9	0.4	24.5	0.7
EV-7	43,28,8.4	5,10,57.25	3	27.3	-176	0.52	2.20	4.9	193	3	8.7	0.1	8.6	0.1	13.9	0.2	27.5	0.3
EV-8	43,27,40.6	5,11,24.97	4.8	27.6	-179	0.15	1.11	8.4	178	2	6.9	0.1	7.0	0.2	8.7	0.1	20.7	0.2
EV-9	43,27,15.4	5,11,55.57	5.3	27.7	-130	0.21	1.46	8.1	161	4	7.6	0.2	7.5	0.2	11.1	0.2	24.2	0.2

Tableau 25 : teneurs en éléments traces dans la fraction < 63 µm des sédiments de surface échantillonnés en février 2008.

Site	Hg (µg.g^{-1})	+/-	Zn (µg.g^{-1})	+/-	Pb (µg.g^{-1})	+/-	Co (µg.g^{-1})	+/-	Ni (µg.g^{-1})	+/-	Mn (µg.g^{-1})	+/-	Cr (µg.g^{-1})	+/-	Cu (µg.g^{-1})	+/-	As (µg.g^{-1})	+/-
EB-1	0.456	0.046	125	3	43	6	7.7	1.0	29	4	368	12	204	7	36	1	8.9	0.4
EB-2	0.416	0.042	127	3	33	2	7.2	0.6	29	3	414	7	194	4	31	1	6.8	0.2
EB-3	0.400	0.040	125	4	31	3	6.8	0.6	28	3	338	7	122	2	29	1	8.5	0.3
EB-4	0.220	0.022	101	3	27	4	6.5	0.8	24	2	341	9	79	3	22	1	7.0	0.3
EB-5	0.156	0.016	104	2	35	4	7.5	1.1	24	3	372	8	64	2	23	1	8.5	0.3
EB-6	0.401	0.040	89	2	25	2	6.3	0.9	21	3	309	5	55	2	20	1	5.1	0.3
EB-7	0.442	0.044	117	3	31	4	7.4	1.1	28	3	312	7	76	2	29	1	7.8	0.5
EB-8	0.262	0.026	110	4	29	5	6.7	1.0	22	3	339	5	131	6	27	1	6.4	0.5
EB-9	0.177	0.018	87	2	26	2	7.4	1.2	22	5	315	9	49	4	22	2	6.4	0.9
EB-10	0.083	0.008	74	2	18	1	6.5	0.5	14	5	300	11	42	3	15	2	4.9	0.7
EB-11	0.229	0.023	106	4	31	3	8.6	0.9	29	3	387	7	68	5	25	2	7.7	1.1
EB-12	0.200	0.020	106	4	28	2	8.3	0.7	29	4	390	19	69	5	25	2	8.1	0.8
EB-13	0.217	0.022	104	3	32	4	8.3	0.8	28	8	365	14	65	5	26	2	8.2	0.4
EB-14	0.187	0.019	70	2	22	2	6.8	0.9	21	7	325	9	49	4	18	2	6.0	0.7
EB-15	0.238	0.024	133	4	28	7	9.6	2.8	25	10	398	7	91	8	31	4	7.3	0.7
EB-16	0.282	0.028	109	3	29	3	9.1	1.5	29	4	418	13	64	5	27	2	9.6	0.2
EB-17	1.626	0.163	288	7	72	6	9.3	1.1	23	6	421	10	51	4	31	3	14.5	0.9
EB-18	0.231	0.023	87	2	27	3	7.8	1.2	22	3	346	10	52	4	21	2	6.5	0.7
EV-1	0.198	0.020	112	4	44	4	7.7	0.7	27	4	265	10	65	5	30	4	5.7	0.6
EV-2	0.231	0.023	135	4	54	5	8.5	1.0	28	8	305	7	80	6	34	3	7.0	1.3
EV-3	0.181	0.018	115	2	41	5	7.6	0.7	27	6	277	5	71	5	26	2	5.3	0.9
EV-4	0.226	0.023	137	4	48	3	8.4	1.3	68	9	278	10	68	5	29	3	6.4	1.2
EV-5	0.252	0.025	119	4	53	3	7.7	1.0	26	4	287	6	74	6	30	2	6.4	0.5
EV-6	0.172	0.017	94	2	38	3	6.6	0.7	18	2	291	12	52	4	21	2	4.3	1.0
EV-7	0.214	0.021	109	2	44	3	7.6	0.9	27	7	268	3	61	4	26	2	5.9	0.3
EV-8	0.147	0.015	68	3	31	4	6.2	1.2	18	5	258	6	43	3	16	1	3.7	0.9
EV-9	0.228	0.023	96	3	49	4	7.7	0.9	21	5	286	8	64	5	25	2	5.6	0.8

B : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES DES CAROTTES DE SEDIMENTS

Tableau 26 : Porosité et granulométrie des carottes SA-10 et V-10.

				f totale	f < 2 mm					f < 63 µm	
Carotte	tranche (cm)	profondeur (cm)	porosité	Gravier (f > 2 mm)	sable grossier (f >500µm)	sable moyen (500 > f > 250 µm)	sable fin (250 > f > 63 µm	limon (63 > f > 2 µm)	argile (f < 2 µm)	Limon (63 > f > 2 µm)	argile (f < 2 µm)
SA-10	0-1	-0.5	0.92	0%	0%	3%	37%	51%	9%	86%	14%
	1-2	-1.5	0.88	0%	0%	1%	13%	69%	17%	80%	20%
	2-3	-2.5	0.86								
	3-5	-4	0.85	0%	0%	0%	2%	71%	27%	72%	28%
	5-7	-6	0.84	0%	0%	0%	3%	71%	26%	74%	26%
	7-9	-8	0.84	0%	0%	0%	3%	75%	22%	77%	23%
	9-11	-10	0.83	0%	0%	0%	8%	72%	20%	78%	22%
	11-13	-12	0.83	0%	0%	0%	7%	78%	16%	83%	17%
	13-15	-14	0.82	0%	0%	1%	19%	67%	13%	84%	16%
	15-17	-16	0.81	0%	0%	0%	8%	76%	16%	83%	17%
	17-19	-18	0.81	0%	0%	0%	5%	75%	20%	79%	21%
	19-21	-20	0.79	0%	0%	0%	5%	77%	19%	81%	19%
	21-23	-22	0.78	0%	0%	1%	17%	68%	14%	83%	17%
	23-25	-24	0.77	0%	0%	1%	19%	67%	13%	84%	16%
	25-27	-26		0%	0%	0%	8%	77%	15%	83%	17%
	27-29	-28	0.78	0%	0%	0%	8%	76%	16%	83%	17%
	29-31	-30	0.79	0%	0%	0%	5%	74%	21%	78%	22%
	31-33	-32	0.79	0%	0%	0%	4%	75%	21%	78%	22%
	33-35	-34	0.77	0%	0%	0%	14%	70%	16%	81%	19%
	35-37	-36		0%	0%	0%	7%	77%	16%	83%	17%
	37-39	-38	0.76	0%	0%	0%	11%	72%	17%	81%	19%
	39-41	-40	0.75	0%	0%	0%	15%	69%	15%	82%	18%
V-10	0-0,5	-0.25	0.93	13%	0%	0%	15%	73%	12%	86%	14%
	0,5-1	-0.75	0.93	18%	0%	0%	12%	75%	12%	86%	14%
	1-3	-2	0.88	15%	0%	0%	8%	78%	14%	85%	15%
	3-5	-4	0.88	14%	0%	0%	12%	74%	14%	84%	16%
	5-7	-6	0.86	5%	0%	0%	11%	75%	13%	85%	15%
	7-9	-8	0.87	8%	0%	0%	7%	80%	14%	85%	15%
	9-11	-10	0.88	6%	0%	0%	2%	80%	17%	82%	18%
	11-13	-12	0.86	0%	0%	0%	6%	79%	16%	83%	17%
	13-15	-14	0.86	3%	0%	0%	11%	76%	13%	86%	14%
	15-17	-16	0.81	0%	0%	0%	13%	76%	11%	87%	13%
	17-19	-18	0.84	3%	0%	0%	11%	77%	12%	86%	14%
	19-21	-20	0.82	6%	0%	0%	9%	79%	12%	87%	13%
	21-23	-22	0.82	5%	0%	0%	3%	81%	16%	83%	17%
	23-25	-24	0.80	4%	0%	0%	7%	78%	15%	84%	16%
	25-27	-26	0.80	8%	0%	0%	2%	81%	17%	83%	17%

Tableau 27 : Concentrations en éléments majeurs et activités de ^{210}Pb dans les carottes SA-10 et V-10.

Carotte	tranche (cm)	profondeur (cm)	COT (%)	CIT (%)	N_{tot} (%)	Ca (mg.g^{-1})	+/-	Mg (mg.g^{-1})	+/-	P (µg.g^{-1})	+/-	S (mg.g^{-1})	+/-	Al (mg.g^{-1})	+/-	Fe (mg.g^{-1})	+/-	Mn (µg.g^{-1})	+/-	^{210}Pb (Bq.kg^{-1})	+/-
SA-10	0-1	-0.5	3.1	4.5	0.3	147	1	9.8	0.3	719	4	12.3	0.3	43.1	0.5	19.7	0.5	360	15		
	1-2	-1.5	2.1	5.6	0.3	178	2	9.0	0.1	577	8	11.9	0.3	43.0	0.4	17.5	0.3	348	2		
	2-3	-2.5	1.7	6.3	0.3	198	4	9.2	0.2	490	11	11.9	0.0	37.1	0.5	16.2	0.4	306	10		
	3-5	-4	1.8	5.7	0.2	181	3	9.6	0.2	563	3	13.6	0.4	41.6	0.3	18.5	0.4	350	7		
	5-7	-6	1.6	5.3	0.2	174	1	10.2	0.1	475	27	14.3	0.2	50.0	0.4	20.9	0.2	386	10		
	7-9	-8	1.8	5.2	0.2																
	9-11	-10	2.4	4.3	0.2	139	1	10.4	0.1	498	38	15.2	0.2	47.8	0.5	21.2	0.3	377	8		
	11-13	-12	1.8	4.7	0.2	149	2	10.0	0.1	429	20	14.1	0.1	41.9	0.1	21.1	0.3	429	8		
	13-15	-14	1.9	4.6	0.2	144	0	10.4	0.1	432	10	12.8	0.3	45.2	0.1	21.6	0.3	423	3		
	15-17	-16	2.0	4.6	0.2	145	1	10.2	0.1	386	16	14.2	0.5	49.6	0.4	23.3	0.2	467	3		
	17-19	-18	1.9	4.6	0.2	146	2	10.2	0.3	396	45	13.2	0.4	49.1	0.9	22.7	0.6	461	16		
	19-21	-20	1.7	4.6	0.2																
	21-23	-22	1.6	4.8	0.2	135	1	10.0	0.1	387	21	12.0	0.2	40.2	0.6	20.5	0.1	404	7		
	23-25	-24	1.4	5.0	0.2	148	1	9.8	0.1	313	37	12.0	0.3	40.4	0.1	20.2	0.3	428	4		
	25-27	-26	1.5	4.9	0.2	154	2	10.4	0.3	357	12	12.6	0.3	46.5	0.3	22.0	0.6	476	12		
	27-29	-28	1.5	4.9	0.1	145	1	10.1	0.1	370	24	12.2	0.2	42.9	0.7	21.3	0.2	473	4		
	29-31	-30	1.6	4.8	0.2	146	1	10.1	0.2	313	1	12.2	0.1	45.5	0.3	21.0	0.4	463	11		
	31-33	-32	1.5	4.8	0.2																
	33-35	-34	1.7	4.7	0.2	148	2	10.9	0.2	401	8	12.0	0.1	47.3	1.5	22.0	0.3	505	6		
	35-37	-36	1.4	4.9	0.2																
	37-39	-38	1.7	4.5	0.2	129	1	10.7	0.1	366	29	12.1	0.4	38.0	0.3	21.9	0.3	498	3		
	39-41	-40	1.4	4.8	0.2																
V-10	0-0,5	-0.25	5.7	4.2	0.7	136	1	8.9	0.2	1008	41	7.8	0.2	38.2	0.2	22.0	0.4	410	11	129	2
	0,5-1	-0.75	5.6	4.2	0.7	140	2	8.9	0.2	1031	32	8.2	0.0	39.0	0.4	21.7	0.6	329	11	118	3
	1-3	-2	3.7	5.3	0.5	171	2	7.1	0.1	633	29	8.7	0.3	29.6	0.3	15.8	0.3	248	6	84	2
	3-5	-4	3.4	5.2	0.5	133	1	7.4	0.1	564	46	9.2	0.3	11.5	0.0	16.1	0.2	271	1	77	2
	5-7	-6	4.2	4.8	0.5	151	1	8.4	0.0	645	39	13.4	0.2	37.7	0.4	20.6	0.1	307	1	86	2
	7-9	-8	4.7	4.4	0.5	142	1	8.3	0.2	570	38	13.8	0.1	33.5	0.2	20.1	0.4	308	10	72	2
	9-11	-10	5.2	4.4	0.5	144	1	9.1	0.2	613	13	14.6	0.3	41.1	0.3	21.9	0.4	319	3	77	1
	11-13	-12	4.3	5.1	0.4	137	2	8.4	0.2	513	23	13.2	0.3	20.5	0.2	19.7	0.4	289	6	61	1
	13-15	-14	4.5	4.9	0.4	135	2	7.6	0.2	541	21	13.8	0.1	32.0	0.3	20.7	0.5	312	9	49	1
	15-17	-16	3.2	5.2	0.5	165	3	7.9	0.2	474	25	11.2	0.1	28.0	0.5	18.3	0.6	308	6	33	1
	17-19	-18	4.4	4.4	0.4	149	1	8.5	0.1	449	18	13.2	0.2	36.7	0.1	21.0	0.2	316	4	41	1
	19-21	-20	4.2	4.6	0.4	145	2	8.5	0.2	417	8	13.4	0.3	34.5	0.1	21.2	0.6	309	9	43	1
	21-23	-22	4.3	4.5	0.4	135	1	9.1	0.1	436	28	14.4	0.3	33.3	0.3	23.3	0.4	325	9	39	1
	23-25	-24	3.8	4.6	0.4	169	4	9.6	0.3	454	28	15.6	0.3	43.4	0.4	25.3	0.9	355	16	36	1
	25-27	-26	4.1	4.5	0.3	139	1	9.1	0.1	400	54	15.2	0.3	37.0	0.3	23.8	0.4	339	7	38	1

Tableau 28 : Concentrations en ETM dans les carottes SA-10 et V-10.

Carotte	tranche (cm)	profondeur (cm)	As (µg.g^{-1})	+/-	Cd (µg.g^{-1})	+/-	Co (µg.g^{-1})	+/-	Cr (µg.g^{-1})	+/-	Cu (µg.g^{-1})	+/-	Hg (µg.g^{-1})	+/-	Ni (µg.g^{-1})	+/-	Pb (µg.g^{-1})	+/-	Zn (µg.g^{-1})	+/-
SA-10	0-1	-0.5	8.7	0.6	0.7	0.1	6.2	0.1	52.4	0.8	46.3	0.5	0.23	0.01	38.6	0.7	34.0	0.0	297	3
	1-2	-1.5	6.9	0.3	0.4	0.1	5.6	0.3	48.5	3.1	24.9	1.3	0.18	0.01	25.5	0.9	27.1	1.5	92	5
	2-3	-2.5	5.3	0.3	0.4	0.0	4.9	0.3	45.1	0.9	22.2	0.5	0.18	0.01	28.4	1.3	23.7	0.7	143	3
	3-5	-4	7.2	0.2	0.6	0.1	5.5	0.1	48.9	0.4	27.4	0.3	0.27	0.01	32.6	0.1	30.2	0.1	108	1
	5-7	-6	8.2	0.4	0.8	0.0	6.9	0.1	52.7	0.9	30.0	0.6	0.39	0.01	31.4	0.8	32.0	0.1	114	2
	7-9	-8											0.80	0.03						
	9-11	-10	14.2	1.3	4.0	0.1	6.6	0.0	57.4	0.2	39.4	0.5	1.45	0.05	28.7	0.6	58.0	0.1	300	4
	11-13	-12	18.1	1.3	3.9	0.1	6.5	0.1	44.4	0.2	42.7	1.1	1.91	0.11	28.8	0.7	84.1	0.6	418	6
	13-15	-14	21.9	0.9	5.2	0.0	7.5	0.3	48.7	0.6	38.4	0.5	1.70	0.06	36.1	0.4	106.6	0.4	473	6
	15-17	-16	21.3	1.1	6.1	0.1	7.0	0.1	45.8	1.1	36.9	0.3	1.83	0.06	24.9	0.2	131.8	0.3	457	4
	17-19	-18	21.2	1.4	4.0	0.3	6.8	0.3	46.5	2.2	35.9	1.7	1.55	0.05	24.2	1.5	123.7	8.4	358	18
	19-21	-20											1.24	0.04						
	21-23	-22	16.7	0.8	2.1	0.1	6.7	0.2	45.0	1.2	33.3	1.3	1.04	0.03	24.4	0.4	87.4	0.4	237	7
	23-25	-24	18.7	1.9	1.2	0.1	6.8	0.3	43.7	2.6	30.7	1.5	0.47	0.02	29.0	1.6	68.2	4.9	201	11
	25-27	-26	19.9	0.7	1.3	0.1	6.9	0.1	46.5	0.2	45.4	0.3	0.43	0.01	43.1	0.6	70.8	0.3	405	3
	27-29	-28	18.2	0.5	1.2	0.1	7.1	0.1	44.6	1.0	27.6	0.3	0.48	0.02	24.0	0.8	70.5	0.5	170	4
	29-31	-30	17.7	1.2	2.0	0.0	6.6	0.2	39.7	1.4	28.4	1.2	0.48	0.02	22.6	0.3	76.3	0.6	194	6
	31-33	-32											0.48	0.02						
	33-35	-34	16.9	1.3	1.5	0.0	7.3	0.1	47.4	1.0	29.7	1.1	0.47	0.02	25.4	0.5	89.7	0.7	215	3
	35-37	-36											0.40	0.01						
	37-39	-38	17.5	0.6	1.3	0.0	8.0	0.2	50.5	0.2	28.9	0.9	0.34	0.01	26.2	0.3	61.6	0.3	180	0
	39-41	-40											0.25	0.00						
V-10	0-0,5	-0.25	13.3	0.3	1.2	0.1	6.6	0.2	75.7	1.4	37.6	0.2	0.38	0.01	33.5	0.3	70.1	1.8	239	5
	0,5-1	-0.75	12.6	0.6	1.1	0.1	6.5	0.2	74.6	1.4	38.8	0.7	0.40	0.01	31.5	0.3	70.1	0.8	221	3
	1-3	-2	8.5	1.3	0.8	0.1	5.3	0.2	61.2	1.8	28.9	0.6	0.28	0.01	26.3	1.2	51.1	1.4	170	7
	3-5	-4	6.6	0.4	0.6	0.1	5.8	0.2	69.6	0.3	35.0	0.1	0.26	0.01	30.2	0.6	53.2	0.1	154	1
	5-7	-6	8.8	0.1	1.0	0.1	7.4	0.1	93.0	0.9	38.8	0.7	0.32	0.01	33.6	0.5	68.8	0.2	157	0
	7-9	-8	9.4	0.4	1.2	0.1	7.8	0.2	105.6	2.0	47.4	1.1	0.33	0.01	43.3	1.0	74.3	0.5	254	5
	9-11	-10	10.0	0.9	1.6	0.0	9.0	0.3	121.3	4.9	55.3	2.3	0.50	0.01	48.2	2.3	90.6	3.7	256	7
	11-13	-12	10.0	1.5	1.5	0.0	8.3	0.3	105.5	5.0	49.4	1.9	0.52	0.01	36.4	1.8	75.1	3.9	207	10
	13-15	-14	14.1	0.1	2.3	0.1	7.8	0.2	85.6	3.1	56.2	2.7	0.78	0.03	35.5	1.2	70.9	2.8	289	10
	15-17	-16	11.0	0.4	1.9	0.0	6.7	0.2	74.8	0.7	57.8	1.4	0.63	0.01	30.5	0.2	79.7	0.4	221	3
	17-19	-18	18.8	0.8	3.6	0.0	6.6	0.1	65.5	1.0	69.1	1.0	1.06	0.03	31.5	0.9	164.0	2.0	313	5
	19-21	-20	19.2	0.3	4.1	0.2	6.0	0.1	56.7	0.8	63.2	1.1	1.16	0.02	30.6	0.4	172.8	4.0	353	2
	21-23	-22	18.7	1.2	3.3	0.1	6.6	0.2	62.1	2.2	67.6	1.6	1.15	0.03	32.6	1.0	212.1	7.3	295	5
	23-25	-24	25.5	0.5	3.8	0.1	7.4	0.0	63.7	0.9	68.2	0.7	0.87	0.02	39.9	0.9	312.2	9.2	440	4
	25-27	-26	23.3	0.6	3.9	0.1	6.3	0.3	51.5	1.7	53.2	1.0	0.89	0.02	29.5	0.4	495.3	9.9	287	6

Tableau 29 : Concentrations en éléments majeurs et ETM extraits à l'ascorbate dans les carottes SA-10 et V-10.

Site	tranche (cm)	Prof. (cm)	Ca_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Mg_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	P_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	S_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Al_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Fe_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Mn_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	As_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Co_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Cr_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Ni_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Pb_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-	Zn_{ASC} ($\mu g.g^{-1}$)	+/-
SA-10	0-1	-0.5	3395	15	3106	118	276	19	3213	20	173	11	2487	99	8.8	0.8	4.6	0.4	0.74	0.03	3.39	0.13	3.5	0.3	0.26	0.01	31.8	2.0
	1-2	-1.5	4544	19	2006	53	269	17	2772	59	117	6	1730	51	10.3	0.9	4.7	0.4	1.72	0.03	3.42	0.10	3.7	0.1	1.48	0.02	30.8	0.6
	2-3	-2.5	4868	41	2278	19	139	7	1851	27	97	4	901	14	7.0	1.0	3.5	0.2	1.22	0.06	2.71	0.08	2.6	0.2	0.18	0.01	21.4	0.4
	3-5	-4	5486	46	2286	58	257	19	2093	35	123	8	912	31	7.4	1.2	3.5	0.3	1.06	0.03	2.76	0.12	2.5	0.2	0.21	0.01	28.8	0.6
	5-7	-6	3844	16	2449	42	174	21	1799	40	156	5	778	18	9.6	1.4	3.8	0.3	0.83	0.02	2.83	0.11	2.2	0.1	0.39	0.01	36.6	0.7
	7-9	-8	3549	15	2451	6	138	26	1820	35	146	4	801	5	7.5	0.9	5.2	0.3	0.97	0.01	3.87	0.08	1.94	0.04	0.28	0.01	71.4	0.9
	9-11	-10	3861	29	2926	77	202	6	2224	33	150	13	896	33	12.5	1.1	9.4	0.4	1.22	0.12	4.98	0.26	2.8	0.2	0.69	0.03	127	7
	11-13	-12	3794	58	2209	24	219	6	1663	36	164	1	808	10	16.6	0.9	10.0	0.3	0.76	0.01	1.87	0.08	2.1	0.1	2.42	0.04	131.4	0.5
	13-15	-14	3450	15	2189	15	128	1	1521	23	146	3	656	7	13.4	0.4	12.8	0.6	1.34	0.08	1.59	0.06	2.75	0.02	1.89	0.03	126	4
	15-17	-16	3699	27	1628	21	128	17	1325	24	143	7	822	12	19.6	0.9	15.7	0.6	1.41	0.08	1.29	0.07	2.61	0.04	1.07	0.01	159	5
	17-19	-18	4860	21	1857	38	78	14	1589	49	128	15	1052	15	31.2	0.3	13.2	1.7	1.33	0.15	1.32	0.15	2.2	0.3	2.04	0.19	130	13
	19-21	-20	3064	40	2359	41	137	11	1955	31	133	6	727	18	9.8	0.9	11.28	0.01	1.28	0.04	1.41	0.08	2.4	0.2	3.58	0.04	107.4	0.6
	21-23	-22	3699	16	2384	36	72	16	1710	29	128	5	774	16	14.0	0.3	9.7	0.2	1.42	0.06	1.32	0.02	1.9	0.1	2.05	0.02	80.1	0.8
	23-25	-24	4814	20	2006	9	107	7	1416	7	113	1	754	5	19.1	1.4	7.7	0.2	1.39	0.01	1.15	0.02	1.9	0.1	2.32	0.04	43.2	0.6
	25-27	-26	3848	16	2011	18	106	5	1574	60	113	2	1192	4	26.1	0.8	9.7	0.6	1.65	0.02	1.08	0.05	1.94	0.02	1.28	0.04	39.7	0.5
	27-29	-28	4299	48	1980	33	117	19	1498	38	127	1	926	17	25.2	1.0	8.7	0.5	1.62	0.04	1.30	0.04	2.25	0.04	2.39	0.05	41.8	0.4
	29-31	-30	3712	16	2160	57	116	20	1701	61	111	2	959	41	21.1	1.3	10.7	0.2	1.64	0.06	1.41	0.11	2.88	0.03	4.20	0.04	59.3	2.0
	31-33	-32	3526	26	2091	25	109	7	1582	46	118	4	861	7	22.3	0.4	10.1	0.4	1.59	0.07	1.42	0.03	2.6	0.1	4.55	0.06	60.7	0.9
	33-35	-34	3404	25	2375	26	120	4	1812	26	107	3	1207	13	24.4	1.7	11.1	0.5	1.68	0.07	1.19	0.01	2.5	0.1	0.55	0.01	67.7	1.7
	35-37	-36	3893	0	2500	14	96	26	1598	39	124	7	1309	9	30.3	1.0	11.5	0.3	1.79	0.09	1.22	0.05	2.9	0.2	0.48	0.01	64.4	1.7
	37-39	-38	5104	58	2764	31	89	23	1790	43	146	4	1331	27	37.5	1.2	11.3	0.5	1.86	0.10	1.13	0.06	2.8	0.2	1.15	0.02	49.4	1.3
	39-41	-40	4798	41	2642	67	109	11	2000	45	103	4	1131	19	21.4	1.3	9.7	0.5	1.54	0.05	1.00	0.03	2.5	0.1	0.993	0.003	25.4	0.1
V-10	0-0,5	-0.25	4065	18	2352	33	385	11	1435	49	104	5	5606	103	114	1	7.6	0.1	2.29	0.05	10.7	0.3	4.9	0.1	13.3	0.2	65.2	1.3
	0,5-1	-0.75	4608	53	2291	70	325	21	1398	63	108	9	4856	175	52.3	0.8	6.6	0.5	1.83	0.06	10.3	0.7	4.7	0.2	11.2	0.5	56.5	3.5
	1-3	-2	4790	36	1593	24	224	9	1182	23	87	8	2650	41	15.3	1.6	4.0	0.1	1.46	0.02	7.4	0.1	4.1	0.0	1.77	0.03	60.6	0.6
	3-5	-4	5566	24	1439	17	161	19	1482	36	77	3	2051	24	9.6	0.8	3.1	0.2	0.67	0.01	6.2	0.0	3.5	0.2	0.75	0.02	30.8	0.7
	5-7	-6	5211	22	1912	17	142	19	1662	57	87	6	2116	11	7.8	1.4	3.7	0.1	0.72	0.04	9.0	0.5	4.7	0.2	0.57	0.03	41.9	2.3
	7-9	-8	6068	51	2035	49	185	12	1641	46	98	8	1773	49	7.7	1.2	4.6	0.4	1.36	0.03	12.2	0.6	6.9	0.4	0.83	0.02	79.7	3.0
	9-11	-10	5464	40	2234	41	172	3	1381	45	111	2	1553	38	5.4	0.5	5.1	0.1	1.90	0.09	13.5	0.1	8.8	0.1	0.97	0.03	86.1	2.9
	11-13	-12	6315	71	2139	15	159	17	1426	24	100	4	1073	20	5.9	0.8	4.6	0.2	1.12	0.04	12.0	0.2	6.7	0.2	0.73	0.01	60.4	0.4
	13-15	-14	4853	21	2003	9	163	26	1075	19	97	4	1055	12	4.1	1.4	3.7	0.1	0.41	0.02	10.0	0.3	4.2	0.2	0.20	0.00	20.2	0.3
	15-17	-16	5190	58	1438	5	96	17	960	16	77	5	787	2	6.6	0.9	4.1	0.2	0.37	0.03	6.7	0.2	2.8	0.1	0.45	0.01	44.8	1.3
	17-19	-18	4958	37	1858	30	81	30	912	18	100	7	959	23	4.3	0.5	4.0	0.1	0.09	0.01	4.8	0.1	1.7	0.1	0.20	0.01	11.5	0.4
	19-21	-20	4343	37	1721	4	126	21	984	33	116	4	954	9	3.5	0.5	6.08	0.04	0.22	0.01	3.8	0.1	2.34	0.03	0.76	0.02	72.9	2.1
	21-23	-22	3791	29	1896	12	116	11	902	34	96	3	699	5	4.2	0.8	5.6	0.1	0.10	0.00	3.1	0.1	1.8	0.1	0.65	0.01	31.7	0.6
	23-25	-24	4538	52	1708	30	93	8	750	20	81	3	499	18	4.4	0.4	5.8	0.3	0.08	0.01	2.44	0.04	1.48	0.03	0.43	0.01	28.3	0.3
	25-27	-26	4584	52	1986	37	118	20	818	22	115	5	607	17	6.4	0.1	7.4	0.1	0.10	0.01	2.2	0.1	1.6	0.2	0.57	0.01	44.3	0.6

ANNEXE III: BIOGEOCHIMIE DES SEDIMENTS

A : CONDITIONS PHYSICOCHIMIQUES DANS LE SEDIMENT ET LA COLONNE D'EAU

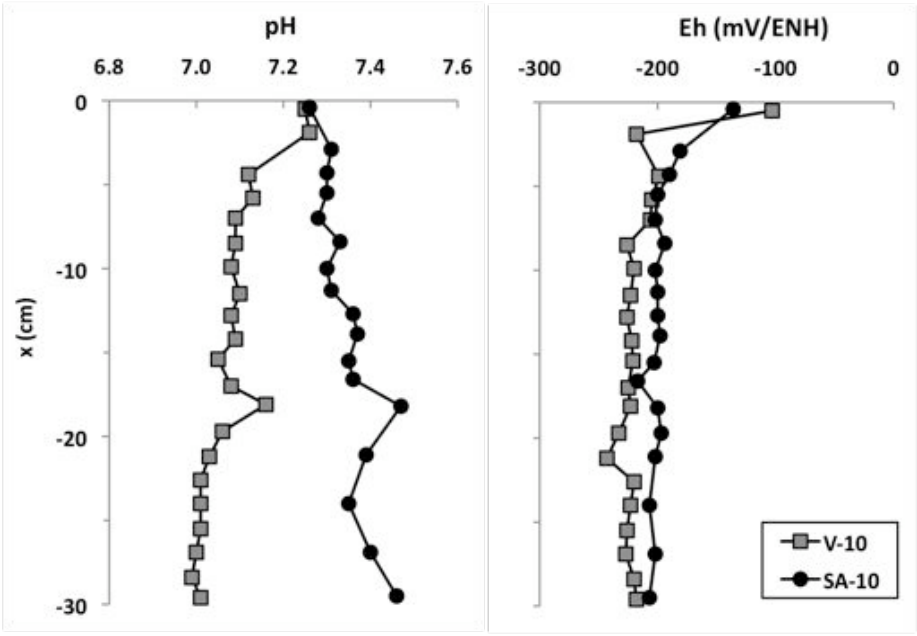


Figure 78: profils de pH et Eh dans les sédiments des sites SA et V en juin 2010 (SA-10 et V-10).

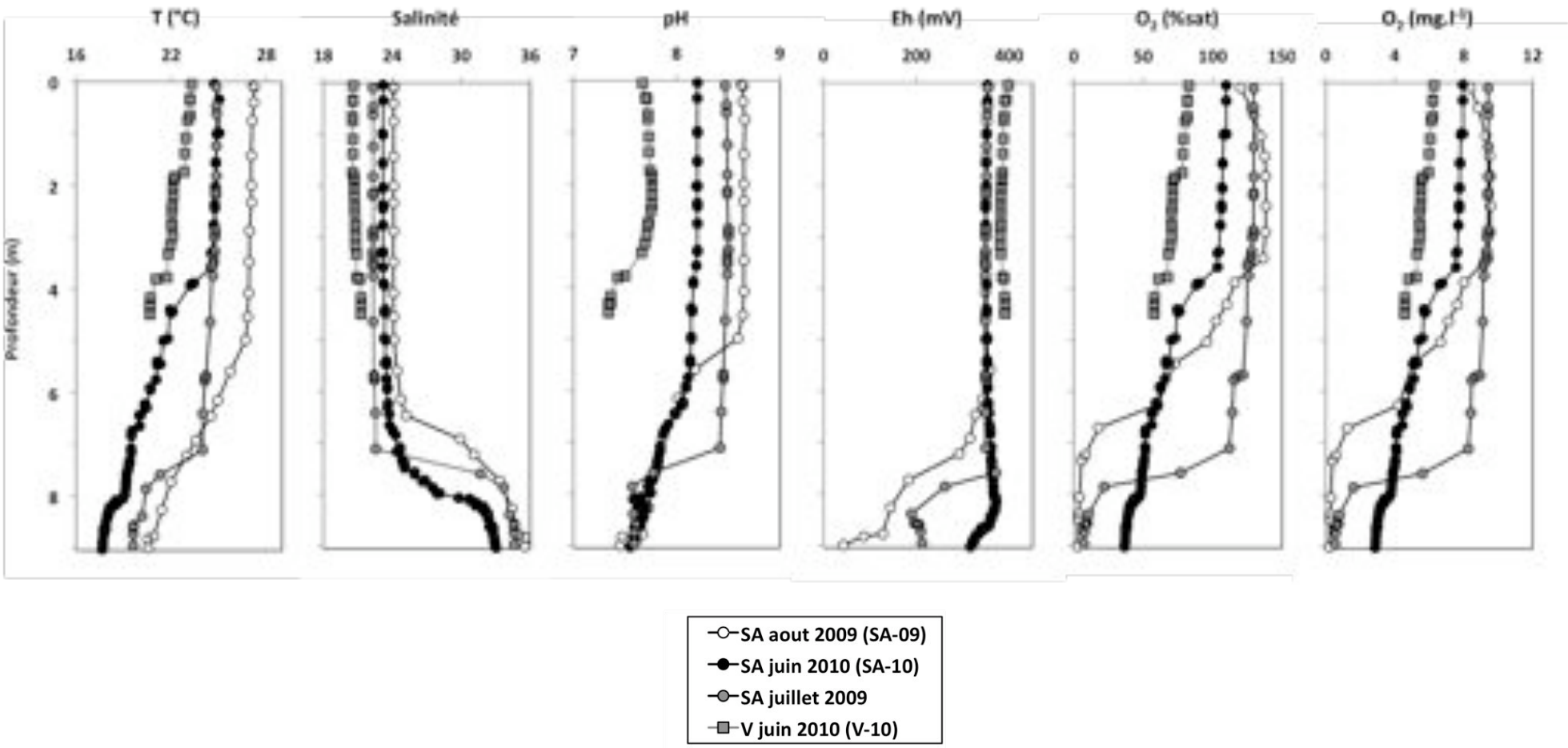


Figure 79: profils des conditions physicochimiques dans la colonne d'eau au niveau du site SA en juillet 2009, en aout 2009 (SA-09) et en juin 2010 (SA-10) et au niveau du site V en juin 2010.

B : DONNEES DANS LES PEEPERS

Tableau 30 : pH et Concentrations en espèces majeurs et en Fe et Mn dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-09.

x (cm)	pH	$\sum H_2S$ (µM)	Alc tot (mM)	$\sum PO_4$ (µM)	SO_4 (mM)	DOC ($mg.l^{-1}$)	$\sum NH_4$ (µM)	$\sum NO_3$ (µM)	Na (mM)	±	Ca (mM)	±	Mg (mM)	±	Fe (µM)	±	Mn (µM)	±
13.5	7.57	107	3.0	6.8	29.5	2.8	67	0.0	466	8	10.4	0.1	53.4	0.5	0.75	0.02	1.51	0.01
12.6	7.58	110	3.0	6.3	30.7		69	0.0	479	4	10.6	0.2	54.2	0.8	0.75	0.05	1.53	0.01
11.7	7.58	108	3.0	6.3	30.6	2.8	68	0.0	478	5	10.5	0.2	54.2	1.0	0.70	0.04	1.53	0.02
10.8	7.59	108	2.9	6.2	28.1	2.1	65	0.0	476	4	10.5	0.1	54.3	0.4	0.81	0.04	1.54	0.02
9.9	7.58	121	3.0	6.2	29.4	2.3	67	0.0	485	10	10.4	0.1	53.5	0.4	0.86	0.05	1.56	0.02
9.0	7.57	130	3.0	6.7	30.3	2.2	68	0.0	486	12	10.6	0.1	54.3	0.7	0.93	0.04	1.55	0.01
8.1	7.58	112	3.0	6.3	29.5		69	0.0	488	12	10.6	0.1	54.0	0.3	0.93	0.04	1.55	0.02
7.2	7.53	113	3.0	8.4	29.3		67	0.0	485	4	10.6	0.4	53.9	1.7	0.98	0.05	1.56	0.02
6.3	7.56	127	3.1	6.4	29.1	2.2	69	0.0	479	6	10.5	0.0	53.2	0.4	1.10	0.04	1.54	0.02
5.4	7.57	109	3.0	6.3	28.2	2.2	69	0.0	474	9	10.3	0.1	53.0	0.6	1.08	0.03	1.56	0.03
4.5	7.56	126	3.4	6.2	28.0	2.4	66	0.0	473	6	10.7	0.3	54.2	1.6	1.20	0.04	1.57	0.02
3.6	7.56	118	3.0	6.3	28.9	2.8	71	0.0	472	0	10.4	0.2	52.8	0.6	1.31	0.06	1.56	0.02
2.7	7.55	133	3.1	7.7	28.3	4.2	77	0.0	478	4	10.8	0.1	54.8	0.2	1.45	0.01	1.58	0.01
1.8	7.55	129	3.0	7.9	29.9	2.5	84	0.0	465	2	10.6	0.3	53.1	1.3	1.38	0.05	1.65	0.01
0.9	7.54	184	3.3	11.8	29.5	2.5	113	0.0	472	2	10.7	0.1	54.1	0.7	1.57	0.04	1.85	0.02
-0.1	7.53	249	4.1	15.2	27.9	2.6	150	0.0	463	2	10.4	0.3	52.4	1.3	1.41	0.06	2.11	0.02
-0.9	7.50	273	5.2	20.8	26.8	2.8	212	0.0	459	4	10.3	0.2	51.8	0.9	0.06	0.00	2.38	0.03
-1.9	7.48	264	5.7	19.8	25.5	3.4	240	0.0	450	10	10.2	0.2	51.4	0.3	0.03	0.00	2.38	0.01
-2.8	7.50	264	6.0	19.1	23.3	3.7	279	0.0	452	2	10.0	0.3	49.6	1.3	0.01	0.00	2.39	0.01
-3.7	7.48	257	6.6	19.8	22.1	4.1	291	0.0	443	4	9.5	0.2	48.2	0.8	0.01	0.00	1.90	0.01
-4.6	7.49	258	6.8	22.0	22.8	4.3	314	0.0	448	7	9.5	0.1	47.5	0.5	0.00	0.00	1.42	0.02
-5.5	7.48	219	7.1	24.5	21.2	4.4	339	0.0	435	7	9.5	0.1	47.4	0.6	0.00	0.00	1.06	0.01
-6.4	7.49	262	7.2	23.8	22.3	4.5	354	0.0	433	14	9.2	0.2	46.3	0.8	0.00	0.00	0.83	0.01
-7.3	7.49	240	7.6	30.0	21.8	4.8	367	0.0	422	5	9.2	0.2	45.8	0.5	0.00	0.00	0.64	0.02
-8.2	7.53	259	7.8	31.7	22.2	5.1	394	0.0	431	3	9.1	0.0	45.6	0.0	0.00	0.00	0.49	0.01
-9.1	7.54	265	7.9	33.5	21.3	6.2	389	0.0	416	6	8.9	0.3	44.6	0.7	0.00	0.00	0.37	0.01
-10.0	7.51	261	8.2	34.9	20.4	5.5	392	0.0	424	6	9.0	0.1	45.1	0.4	0.00	0.00	0.30	0.00
-10.9	7.5	238	8.3	37.1	21.2	5.7	394	0.0	417	7	8.9	0.1	44.4	0.9	0.00	0.00	0.23	0.01
-11.8	7.55	265	8.8	38.0	20.8	6.0	403	0.0	417	3	8.8	0.2	44.0	1.0	0.02	0.00	0.18	0.01
-12.7	7.51	260	9.0	40.4	21.0	6.2	416	0.0	408	6	8.7	0.2	43.9	0.8	0.00	0.00	0.16	0.01
-13.6	7.49	250	9.5	40.6	20.0	6.4	420	0.0	409	2	8.6	0.1	43.4	0.4	0.02	0.00	0.14	0.01
-14.5	7.52	258	9.8	40.2	19.7	6.6	434	0.0	414	5	8.7	0.2	44.2	0.8	0.00	0.00	0.08	0.01
-15.4	7.55	327	10.4	42.3	19.3	7.4	457	0.0	409	6	8.6	0.1	43.4	0.4	0.00	0.00	0.08	0.01
-16.3	7.50	327	10.6	43.9	18.9	7.2	445	0.0	412	8	8.3	0.0	42.9	0.3	0.00	0.00	0.07	0.01
-17.2	7.48	315	10.9	44.2	18.8	7.4	470	0.0	407	5	8.3	0.1	43.0	0.6	0.00	0.00	0.06	0.01
-18.1	7.52	268	11.0	46.1	17.9	7.6	471	0.0	409	5	8.2	0.1	42.8	0.5	0.00	0.00	0.07	0.01
-19.0	7.55	256	11.2	46.4	19.0	7.9	486	0.0	411	7	8.1	0.1	42.6	0.9	0.00	0.00	0.06	0.01
-19.9	7.49	326	12.0	48.2	19.0	8.4	496	0.0	400	3	8.0	0.1	42.5	0.6	0.00	0.00	0.06	0.01
-20.8	7.54	302	11.6	47.8	17.6	7.2	503	0.0	409	4	8.1	0.1	42.9	0.7	0.00	0.00	0.07	0.02
-21.7	7.48	338	13.0	47.5	18.3	7.4	512	0.0	405	9	8.2	0.0	43.2	0.2	0.00	0.00	0.11	0.01
-22.6	7.53	413	11.7	49.9	18.2	7.7	520	0.0	407	3	8.2	0.1	43.7	0.7	0.00	0.00	0.18	0.01
-23.5	7.57	306	13.7	48.4	16.4	8.1	531	0.0	404	2	7.7	0.1	42.8	1.1	0.00	0.00	0.13	0.01
-24.4	7.55	367	13.8	47.3	16.7	8.7	533	0.0	402	5	7.8	0.1	41.9	0.4	0.00	0.00	0.19	0.01
-25.3	7.56	357	14.2	46.4	17.3	7.9	548	0.0	404	5	7.6	0.1	41.6	0.5	0.00	0.00	0.15	0.01
-26.2	7.56	386	14.0	48.7	17.4	7.4	565	0.0	406	4	7.8	0.2	42.7	1.4	0.00	0.00	0.14	0.01
-27.1	7.55	367	14.8	50.4	17.2	7.2	577	0.0	413	7	7.8	0.2	43.3	1.3	0.00	0.00	0.16	0.01
-28.0	7.57	340	15.0	49.8	17.2	7.7	586	0.0	416	8	7.8	0.2	44.0	1.3	0.00	0.00	0.20	0.01
-28.9	7.56	389	15.5	50.6	16.2	8.9	597	0.0	414	6	7.8	0.2	43.8	0.9	0.00	0.00	0.15	0.02
-29.8	7.58	411	15.7	48.7	16.1	9.0	611	0.0	411	4	7.8	0.1	43.6	0.4	0.00	0.00	0.14	0.02

Tableau 31 : Concentrations en ETM dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-09.

x (cm)	As (nM)	±	Co (nM)	±	Cr (nM)	±	Mo (nM)	±	Ni (nM)	±
12.6	37	6	2.7	1.0	20	0	95.2	0.2	12.6	3.4
10.8	36	5	2.3	0.7	42	4	100.7	0.3	12.9	1.2
9.0	38	2	2.8	0.6	23	3	97.7	0.3	11.0	1.5
7.2	37	3	2.8	0.2	18	1	103.2	0.3	11.2	2.1
5.4	39	8	3.2	0.5	26	3	105.6	0.3	12.5	4.1
3.6	45	4	3.8	0.2	14	1	104.6	0.3	17.9	2.7
2.7	41	2	4.3	1.0	33	2	104.2	0.3	16.1	0.4
1.8	43	18	3.2	0.7	53	3	92.5	0.2	19.4	3.7
0.9	35	17	2.3	0.3	87	8	55.7	0.1	15.7	3.2
-0.1	58	10	2.4	0.9	63	1	64.9	0.1	19.1	5.9
-0.9	40	8	0.9	0.3	76	4	47.8	0.1	12.4	1.5
-1.9	29	4	1.5	0.2	52	3	94.8	0.2	12.0	1.0
-2.8	37	3	2.5	0.7	59	6	107.2	0.3	8.6	0.6
-3.7	16	3	3.2	0.2	47	1	101.1	0.3	5.1	1.3
-4.6	13	5	2.3	0.5	30	0	79.9	0.2	3.2	0.5
-5.5	8	2	2.7	0.4	60	1	55.5	0.1	3.6	1.2
-6.4	19	6	3.1	0.9	32	3	57.8	0.1	2.6	0.7
-7.3	15	8	3.5	0.8	34	1	69.8	0.1	4.6	1.0
-8.2	11	1	3.7	0.5	9	1	56.6	0.1	1.9	0.5
-9.1	16	4	4.2	0.1	1	0	51.6	0.1	0.0	0.0
-10.0	10	3	6.2	0.5	21	1	62.9	0.1	3.3	0.6
-10.9	13	5	5.3	1.6	32	2	53.7	0.1	2.9	0.2
-11.8	10	3	6.3	0.5	69	4	43.3	0.1	6.0	1.7
-12.7	20	8	7.9	1.0	39	5	56.7	0.1	3.9	0.6
-13.6	12	5	6.5	0.2	29	1	59.9	0.1	7.7	1.3
-14.5	10	3	10.1	0.1	18	1	51.8	0.1	5.2	0.9
-15.4	16	4	7.4	0.7	16	1	49.2	0.1	5.5	1.7
-16.3	13	5	9.4	0.5	15	1	49.5	0.1	6.9	0.9
-18.1	15	2	8.4	0.7	23	0	45.7	0.1	4.6	0.7
-19.9	16	6	8.7	1.2	12	1	42.7	0.1	2.5	0.1
-21.7	14	1	9.2	0.8	26	1	48.0	0.1	2.4	0.4
-23.5	9	3	10.1	0.4	27	2	33.4	0.0	3.0	1.1
-25.3	18	3	11.5	2.2	12	1	35.6	0.0	3.5	0.8
-27.1	15	5	10.0	0.6	9	0	26.7	0.0	4.8	1.3
-28.9	10	2	10.8	0.9	12	1	32.2	0.0	3.1	0.8
-30.7	21	6	12.2	1.5	34	2	44.0	0.1	8.9	4.1

Tableau 32 : Concentrations Hg (3 réplicats) et MeHg (3 réplicats) dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-09.

x (cm)	Hg_{tot} (pM)	±	x (cm)	Hg_{tot} (pM)	±	x (cm)	Hg_{tot} (pM)	±	x (cm)	MeHg (pM)	MeHg (pM)	x (cm)	MeHg (pM)
14.4	8.7	0.4	13.5	35.1	3.5	14.4	20.7	3.1	14.4	10.8	6.7	12.6	7.5
12.6	10.4	0.5	11.7	11.4	1.1	13.5	15.2	2.3	13.5	9.5	7.3	10.8	9.3
10.8	12.7	0.6	9.9	8.5	0.9	12.6	8.9	1.3	12.6	10.8	7.4	9.9	8.5
9.0	13.6	0.7	8.1	10.6	1.1	11.7	10.9	1.6	11.7	9.5	7.9	9.0	8.3
7.2	14.5	0.7	6.3	8.3	0.8	10.8	17.5	2.6	10.8	9.9	8.2	7.2	10.0
5.4	11.3	0.6	4.5	17.9	1.8	9.9	8.0	1.2	9.9	9.4	7.6	6.3	9.8
3.6	8.2	0.4	2.7	10.7	1.1	9.0	10.9	1.6	9.0	10.0	8.0	5.4	9.5
1.8	8.4	0.4	0.9	14.4	1.4	8.1	8.2	1.2	8.1	9.8	7.8	3.6	8.4
-0.1	9.7	0.5	-0.9	5.8	0.6	7.2	7.8	1.2	7.2	10.0	7.9	2.7	7.8
-1.9	6.8	0.3	-2.8	20.8	2.1	6.3	8.9	1.3	6.3	9.4	8.0	1.8	7.4
-3.7	2.5	0.1	-4.6	0.6	0.1	5.4	12.9	1.9	5.4	9.6	7.7	-0.1	5.3
-5.5	1.2	0.1	-6.4	0.0	0.0	4.5	8.4	1.3	4.5	11.0	6.4	-0.9	4.1
-7.3	0.3	0.0	-8.2	1.8	0.2	3.6	16.9	2.5	3.6	10.2	8.1	-1.9	2.9
-9.1	0.5	0.0	-10.0	3.6	0.4	2.7	10.9	1.6	2.7	9.6	9.4	-3.7	0.9
-10.9	0.7	0.0	-11.8	0.0	0.0	1.8	13.7	2.1	1.8	7.6	11.2	-4.6	0.0
-12.7	0.1	0.0	-13.6	0.6	0.1	0.9	15.5	2.3	0.9	10.4	11.1	-5.5	0.0
-14.5	10.1	0.5	-15.4	4.2	0.4	-0.1	16.6	2.5	-0.1	10.2	11.6	-7.3	0.0
-16.3	7.5	0.4	-17.2	1.3	0.1	-0.9	12.3	1.9	-0.9	8.2	8.7	-8.2	0.6
-18.1	2.5	0.1	-19.0	2.5	0.3	-1.9	7.7	1.2	-1.9	6.2	5.9	-9.1	0.5
-19.9	4.8	0.2	-20.8	4.3	0.4	-2.8	7.8	1.2	-2.8	3.2	4.1	-10.9	0.0
-21.7	10.9	0.5	-22.6	2.7	0.3	-3.7	4.1	0.6	-3.7	1.2	1.5	-11.8	0.7
-23.5	6.4	0.3	-24.4	4.5	0.4	-4.6	4.9	0.7	-4.6	0.6	1.2	-12.7	0.6
-25.3	32.5	1.6	-26.2	1.7	0.2	-5.5	0.7	0.1	-5.5	0.6	1.1	-14.5	0.3
-27.1	8.0	0.4	-28.0	0.9	0.1	-6.4	16.8	2.5	-6.4	0.5	0.6	-15.4	0.5
-28.9	27.3	1.4	-29.8	3.7	0.4	-7.3	0.0	0.0	-7.3	0.5	0.6	-16.3	0.7
-30.7	24.5	1.2				-8.2	0.0	0.0	-8.2	0.2	0.5	-18.1	0.5
						-9.1	0.0	0.0	-9.1	0.0	0.5	-19.0	0.5
						-10.0	1.5	0.2	-10.0	0.7	0.3	-19.9	0.4
						-10.9	0.0	0.0	-10.9	0.3	0.3	-21.7	1.0
						-11.8	0.0	0.0	-11.8	0.5	0.3	-22.6	1.6
						-12.7	0.0	0.0	-12.7	0.7	0.4	-23.5	0.0
						-13.6	0.0	0.0	-13.6	0.8	0.5	-25.3	0.4
						-14.5	0.0	0.0	-14.5	0.7	0.3	-26.2	0.7
						-15.4	0.0	0.0	-15.4	0.4	0.0	-27.1	0.0
						-16.3	0.0	0.0	-16.3	0.7	0.0	-28.9	1.1
						-17.2	0.0	0.0	-17.2	0.7	0.0	-29.8	0.0
						-18.1	0.0	0.0	-18.1	0.6	0.6	-30.7	0.0
						-19.0	0.0	0.0	-19.0	0.2	0.4		
						-19.9	0.0	0.0	-19.9	0.2	0.5		
						-20.8	0.0	0.0	-20.8	0.2	0.6		
						-22.6	8.7	1.3	-21.7	0.3	0.6		
						-24.4	7.4	1.1	-22.6	0.2	0.8		
						-26.2	6.2	0.9	-23.5	0.4	0.9		
						-28.0	2.5	0.4	-24.4	0.3	1.0		
						-29.8	4.3	0.7	-25.3	0.4	1.4		
									-26.2	0.5	1.3		
									-27.1	0.7	0.9		
									-28.0	0.5	0.8		
									-28.9	0.2	1.0		
									-29.8	0.3	1.1		
									-30.7	0.4	2.0		

Tableau 33 : pH et Concentrations en espèces majeurs et en Fe et Mn dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-10

x (cm)	pH	$\sum H_2S$ (µM)	Alc tot (mM)	$\sum PO_4$ (µM)	SO_4 (mM)	DOC ($mg.l^{-1}$)	$\sum NH_4$ (µM)	$\sum NO_3$ (µM)	Na (mM)	±	Ca (mM)	±	Mg (mM)	±	Fe (µM)	±	Mn (µM)	±
16.4		0	3.6	1.48	26.0	3.2	21	4.4	411	3	9.2	0.1	49.2	0.9	0.02	0.00	8.11	0.05
15.5	7.8	0	2.3	1.42	26.3	3.4	19	4.1	419	8	9.2	0.2	49.2	0.5	0.01	0.00	7.64	0.04
14.6	7.86	0	3.4	1.12	26.0	3.7	23	4.4	422	5	9.3	0.1	50.1	0.6	0.01	0.00	7.09	0.12
13.7	7.88	0	2.3	1.11	25.8	3.1	26	6.2	408	8	9.0	0.2	49.1	0.6	0.02	0.01	6.57	0.08
12.8	7.89	0	2.6	0.67	25.6	2.5	18	4.6	417	6	9.2	0.1	49.3	0.3	0.00	0.00	5.75	0.08
11.9	7.89	0	2.8	0.89	25.9	2.6	21	6.9	402	20	9.0	0.0	48.0	0.6	0.00	0.00	5.79	0.05
11.0	7.88	0	2.6	0.66	26.6	2.4	25	6.4	413	15	9.2	0.0	49.6	0.2	0.01	0.01	6.18	0.01
10.1	7.87	0	2.8	0.84	26.4	2.4	22	7.6	423	1	9.1	0.1	49.1	0.4	0.00	0.00	6.00	0.03
9.2	7.86	0	3.0	0.80	25.8	3.0	18	6.2	420	7	9.4	0.1	50.1	0.1	0.00	0.00	5.83	0.04
8.3	7.85	0	3.4	0.87	27.0	2.8	16	6.2	412	6	9.1	0.0	48.9	0.5	0.00	0.00	5.89	0.09
7.4	7.84	0	3.1	1.25	26.8	2.8	15	6.0	425	5	9.1	0.2	49.1	1.2	0.01	0.00	5.71	0.01
6.5	7.85	0	3.4	0.59	26.9	2.9	45	6.2	429	4	9.1	0.3	49.6	1.5	0.00	0.00	6.28	0.10
5.6	7.85	0	3.1	0.75	27.7	3.0	22	6.4	438	9	9.3	0.0	50.6	0.2	0.00	0.00	5.75	0.02
4.7	7.84	0	3.4	1.40	26.4	3.2	17	5.3	406	10	9.2	0.1	49.5	0.2	0.02	0.01	8.79	0.15
3.8	7.82	0	2.7	0.92	26.4	3.2	24	6.4	422	2	8.9	0.1	48.4	0.8	0.00	0.00	7.15	0.06
2.9	7.84	0	3.4	1.19	27.3	3.5	22	6.7	435	8	9.0	0.2	48.9	0.7	0.03	0.01	8.87	0.13
2.0	7.82	0	2.6	0.59	28.0	3.2	18	5.5	433	8	9.2	0.0	49.7	0.1	0.00	0.00	9.26	0.07
1.1	7.82	0	3.4	0.77	26.2	2.5	13	7.6	427	9	9.0	0.1	48.9	0.1	0.00	0.00	9.68	0.12
0.1	7.85	0	4.4	0.71	26.3	2.1	42	5.5	434	9	9.1	0.3	49.2	1.3	0.00	0.00	11.56	0.15
-0.8	7.84	0	4.0	0.86	26.6	2.1	19	2.5	431	14	9.2	0.1	50.1	1.0	0.01	0.00	32.73	0.30
-1.7	7.86	0	3.1	0.86	25.6	1.9	42	3.8	441	7	9.2	0.2	49.8	1.0	0.03	0.01	31.37	0.69
-2.6	7.85	0	3.1	0.85	26.4	2.0	20	2.3	434	7	9.1	0.1	49.4	0.1	0.01	0.00	30.31	0.13
-3.5	7.85	0	3.3	1.03	27.2	1.9	6	0.5	439	8	9.4	0.0	50.9	0.1	0.05	0.01	25.92	0.22
-4.3	7.81	5	3.4	0.74	25.6	2.0	5	0.8	438	6	9.3	0.1	49.7	0.9	0.02	0.01	10.26	0.08
-5.2	7.79	1	4.1	1.33	26.7	2.2	43	1.0	440	10	9.2	0.1	49.7	0.9	0.50	0.03	6.38	0.06
-6.1	7.82	8	5.2	3.88	25.8	2.9	98	1.3	429	7	8.8	0.1	47.6	0.3	0.27	0.01	3.69	0.06
-7.0	7.84	24	5.4	6.89	25.1	3.8	210	0.8	416	7	9.1	0.1	48.5	0.6	0.21	0.02	2.72	0.04
-7.9	7.87	40	5.5	10.08	24.4	4.2	257	0.8	419	6	8.9	0.1	48.1	1.0	0.29	0.02	2.32	0.02
-8.8	7.86	51	6.7	11.00	24.4	4.8	246	0.5	416	13	8.8	0.1	46.9	0.4	0.91	0.02	2.02	0.01
-9.7	7.9	70	8.0	15.29	24.0	5.0	319	1.0	410	3	8.9	0.2	47.4	1.3	0.87	0.08	1.87	0.03
-10.7	7.9	111	7.7	20.87	23.6	5.1	325	1.0	410	9	8.9	0.1	47.1	0.4	1.00	0.03	1.93	0.01
-11.6	7.92	158	7.1	21.27	23.0	5.4	359	0.5	405	11	8.7	0.1	46.8	0.9	0.86	0.04	2.88	0.06
-12.5	8.01	127	8.4	27.48	22.9	5.8	385	2.0	407	9	8.6	0.1	46.8	0.6	0.59	0.03	3.39	0.04
-13.4	8.01	209	7.8	32.81	21.7	5.7	419	0.5	405	4	8.4	0.1	45.9	0.5	0.41	0.02	2.85	0.02
-14.3	7.98	280	8.6	37.98	21.9	6.2	453	0.4	402	5	8.2	0.1	45.9	0.6	0.36	0.02	2.08	0.02
-15.2	7.96	291	8.1	35.55	21.5	6.4	469	0.3	403	7	8.2	0.2	45.5	0.9	0.26	0.02	1.30	0.01
-16.1	7.92	232	7.8	38.66	21.0	6.6	481	1.0	403	8	7.8	0.1	44.4	0.8	0.13	0.01	0.93	0.01
-17.0	7.93	181	7.6	33.93	20.5	7.0	494	0.5	401	6	7.9	0.1	45.0	0.2	0.15	0.02	1.04	0.00
-17.9	7.95	254	7.3	33.29	19.9	6.7	517	0.5	399	3	7.6	0.2	44.1	0.8	0.28	0.03	0.72	0.01
-18.8	7.94	191	8.1	39.68	19.2	7.1	550	0.5	396	6	7.7	0.1	44.9	0.4	0.04	0.01	0.41	0.01
-19.7	7.9	283	10.8	42.22	18.4	7.3	576	0.3	394	9	7.5	0.1	43.7	0.2	0.14	0.02	0.20	0.00
-20.6	7.94	141	9.7	43.21	18.1	7.3	537	1.0	390	8	7.1	0.1	42.5	0.4	0.00	0.00	0.15	0.00
-21.5	7.92	143	9.1	33.73	17.7	7.8		0.8	386	7	7.1	0.1	42.6	0.4	0.06	0.00	0.18	0.00
-22.4	8.01	204	10.0	36.06	17.5	7.7	574	0.5	391	6	7.2	0.1	43.2	0.5	0.08	0.01	0.18	0.00
-23.3	7.98	254	10.8	37.88	17.3	7.5	588	0.5	395	4	7.0	0.0	42.9	0.3	0.05	0.02	0.21	0.00
-24.2	8.0	262	11.5	39.54	17.4	7.5	612	0.3	395	8	6.9	0.1	42.3	0.7	0.12	0.01	0.13	0.00
-25.1	8.2	295	9.9	30.22	17.4	7.6	629	0.5	396	11	7.0	0.1	42.7	0.1	0.10	0.0	0.06	0.0
-26.0	8.2	316	12.3	32.89	17.4	7.9	636	0.8	396	10	7.0	0.1	43.7	0.5	0.10	0.01	0.05	0.00
-26.9	8.1	296	11.3	35.34	17.3	8.1	606	0.3	397	8	6.9	0.2	43.4	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
-27.8	8.2	231	8.8	35.66	17.5	8.5		0.4	401	5	6.9	0.2	44.0	1.0	0.02	0.01	0.04	0.00

Tableau 34 : Concentrations en ETM dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-10

x (cm)	As (nM)	+/-	Co (nM)	+/-	Cr (nM)	+/-	Mo (nM)	+/-	Ni (nM)	+/-
16.4	37	8	26.6	1.1	8	2	124.3	2.4	21.0	1.1
15.5	27	8	19.9	1.6	5	1	129.6	4.7	19.4	7.3
14.6	32	3	24.5	1.3	6	1	128.8	2.2	21.0	1.4
13.7	38	11	18.8	1.7	7	1	130.3	4.9	16.5	2.2
12.8	35	3	19.9	0.6	7	2	131.9	6.9	15.6	0.8
11.9	35	13	19.0	3.9	7	2	132.2	7.7	14.7	4.3
11.0	26	7	19.9	1.9	4	1	133.9	3.5	17.0	3.9
10.1	36	15	19.5	3.0	0	0	127.8	4.6	17.9	3.7
9.2	29	6	20.6	2.2	2	1	125.7	8.8	18.6	2.6
8.3	39	17	19.6	2.3	3	1	131.0	8.7	21.6	4.7
7.4	27	5	19.4	1.6	1	1	128.9	3.6	17.3	3.9
6.5	36	8	19.6	1.9	10	3	132.0	5.5	23.5	1.5
5.6	27	2	20.0	0.7	3	1	144.1	3.4	18.1	2.7
4.7	44	8	20.7	4.4	5	2	128.8	14.5	24.9	2.5
3.8	39	8	22.4	1.1	3	1	125.5	4.6	17.7	3.9
2.9	39	12	26.4	1.0	2	0	123.4	2.8	16.8	1.0
2.0	36	7	26.4	1.5	5	2	127.5	6.3	19.4	0.2
1.1	39	4	27.6	4.7	6	1	137.1	0.8	17.8	2.4
0.1	20	4	30.1	2.6	6	2	127.0	5.2	20.9	2.2
-0.8	45	3	48.0	3.8	7	1	123.3	6.6	18.6	2.3
-1.7	24	6	41.0	2.3	7	1	126.8	3.9	22.3	3.3
-2.6	45	11	27.5	4.2	5	2	118.6	1.2	13.0	2.2
-3.5	23	6	29.4	0.9	6	2	118.5	5.2	17.6	2.9
-4.3	27	6	13.0	1.6	0	0	123.2	19.0	14.1	1.9
-5.2	25	3	9.1	2.4	4	1	109.5	3.5	10.4	2.2
-6.1	30	4	5.6	0.9	0	0	93.9	13.4	11.2	2.9
-7.0	9	2	4.5	0.2	0	0	75.1	3.3	8.9	1.8
-7.9	14	6	4.4	1.9	11	2	58.3	4.8	5.9	1.5
-8.8	13	7	3.7	0.3	10	2	52.8	3.4	6.7	1.2
-9.7	13	6	4.0	1.6	8	1	43.2	5.9	11.8	3.6
-10.7	18	3	4.1	1.4	11	2	42.9	2.4	10.5	0.5
-11.6	32	8	3.9	0.5	12	1	38.1	1.8	13.8	1.3
-12.5	30	7	4.6	1.2	8	2	28.6	2.2	6.9	1.6
-13.4	30	12	4.5	1.0	15	0	15.6	1.2	8.9	3.0
-14.3	29	4	6.5	0.1	16	3	12.6	1.1	11.3	2.0
-15.2	18	10	5.0	1.9	8	2	8.9	0.6	8.4	1.8
-16.1	14	8	6.5	2.1	21	4	8.0	1.1	5.0	1.3
-17.0	21	6	7.4	1.4	12	3	23.3	0.2	10.4	2.9
-17.9	29	6	5.9	1.8	34	7	42.0	0.7	8.8	2.1
-18.8	25	12	8.8	1.9	19	4	14.1	1.0	4.2	0.8
-19.7	20	0	8.8	1.5	26	5	41.2	3.4	7.2	2.1
-20.6	23	2	6.9	0.3	24	10	32.1	2.0	7.2	2.5
-21.5	23	4	8.6	2.3	25	1	13.2	0.4	7.6	0.9
-22.4	23	10	11.2	1.7	11	5	9.5	1.2	4.5	0.9
-23.3	49	9	9.1	1.4	23	6	5.5	0.6	5.1	1.3
-24.2	42	10	10.9	1.9	14	2	9.2	2.2	6.5	0.9
-25.1	57	26	9.8	2.3	13	5	6.6	0.9	6.4	1.6
-26.0	31	10	10.2	0.6	19	6	18.0	1.9	7.6	3.0
-26.9	36	7	8.5	0.5	11	1	11.6	2.0	7.9	1.2
-27.8	14	9	10.4	1.2	15	3	4.2	0.4	6.0	0.8

Tableau 35 : pH et Concentrations en espèces majeurs et en Fe et Mn dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site V-10

x (cm)	pH	∑H_2S (µM)	Alc tot (mM)	∑PO_4 (µM)	SO_4 (mM)	DOC ($mg.l^{-1}$)	∑NH_4 (µM)	∑NO_3 (µM)	Na (mM)	±	Ca (mM)	±	Mg (mM)	±	Fe (µM)	±	Mn (µM)	±
18.8				0.87	16.4		9	4.7	284	2	6.1	0.1	32.3	0.6	0.03	0.00	0.06	0.00
17.9		0		0.71	17.2	5.6	8	4.4	282	3	6.3	0.0	32.9	0.5	0.15	0.12	0.07	0.01
17.0	7.9	0		0.71	16.7	3.1	5	3.5	280	3	6.2	0.1	32.1	0.1	0.14	0.15	0.06	0.00
16.1	7.93	0		0.74	16.6	2.4	12	4.1	286	5	6.2	0.1	32.2	0.9	0.04	0.00	0.07	0.00
15.2	7.93	0		0.66	16.8	2.5	7	4.1	283	3	6.0	0.1	31.7	0.7	0.05	0.00	0.07	0.00
14.3	7.92	0	2.9	0.74	16.1	4.9	15	4.7	280	1	6.0	0.2	31.6	0.3	0.05	0.00	0.05	0.01
13.4	7.93	0	2.2	0.61	16.3	2.5	5	4.4	280	4	6.2	0.1	32.0	0.2	0.05	0.00	0.06	0.01
12.5	7.94	0	2.4	0.57	16.7	2.3	15	4.1	281	3	6.1	0.1	32.0	0.5	0.09	0.01	0.06	0.01
11.6	7.96	0	2.4	0.72	16.3	2.3	10	4.7	282	3	6.0	0.1	31.9	0.2	0.05	0.00	0.07	0.01
10.7	7.94	0	2.5	0.80	17.4	2.6	14	4.4	280	3	6.1	0.1	31.9	0.7	0.04	0.00	0.06	0.01
9.8	7.93	0	2.3	0.63	16.4	2.5	14	4.7	283	4	6.2	0.1	32.4	0.7	0.12	0.01	0.06	0.01
8.9	7.94	0	2.5	0.66	16.2	2.4	8	5.5	278	5	6.1	0.1	32.0	0.4	0.06	0.00	0.05	0.00
8.0	7.97	0	2.5	0.57	16.5	2.6	18	7.9	277	6	6.1	0.1	32.1	0.2	0.07	0.00	0.07	0.00
7.1	7.97	0	2.2	0.65	15.8	2.7	13	6.7	283	4	6.1	0.1	32.3	0.5	0.11	0.03	0.08	0.01
6.2	7.97	0	2.6	0.68	16.8	2.5	17	9.6	284	4	6.2	0.1	32.5	0.5	0.08	0.01	0.10	0.02
5.3	7.97	0	3.0	0.51	17.5	2.5	14	11.7	281	3	6.1	0.1	31.9	0.6	0.08	0.00	0.14	0.02
4.4	7.96	0	3.3	0.50	17.4	2.4	19	3.5	280	3	6.1	0.1	32.3	0.6	0.08	0.01	0.35	0.02
3.5	7.96	0	3.2	0.63	17.5	2.8	9	2.9	282	1	6.1	0.0	32.3	1.0	0.13	0.01	0.79	0.04
2.6	7.94	0	2.6	0.59	17.4	2.6	84	2.0	282	5	6.2	0.1	32.5	0.2	0.09	0.00	1.51	0.11
1.7	7.92	0	2.9	0.67	16.7	3.9	79	1.8	282	7	6.2	0.2	32.4	0.8	0.17	0.01	1.18	0.03
0.8	7.92	0	3.1	0.78	17.5	2.7	204	1.0	281	3	6.2	0.1	32.3	0.4	0.21	0.01	0.48	0.06
-0.1	7.95	0	3.3	1.1	17.3	3.2	221	1.0	282	1	6.3	0.1	32.9	0.1	0.49	0.03	1.10	0.09
-1.1	7.95	1	3.7	1.6	17.2	4.3	254	0.7	282	3	6.2	0.2	32.7	0.5	1.44	0.16	1.21	0.17
-2.0	7.98	2	4.1	2.2	17.2	5.0	296	0.7	282	4	6.1	0.0	32.3	0.4	3.86	0.04	1.42	0.17
-2.8	8	12	4.6	3.7	16.9	5.8	354	0.8	281	3	6.3	0.1	32.2	0.4	3.61	0.11	1.50	0.03
-3.7	7.99	9	5.1	8.7	16.4	8.1	399	0.8	278	1	6.1	0.1	32.0	0.4	1.10	0.04	1.41	0.06
-4.6	8	26	5.7	11	15.6	8.5	481	0.8	275	3	6.0	0.2	31.3	0.3	0.77	0.03	2.07	0.07
-5.5	8.09	40	5.7	18	14.7	9.0	513	0.5	275	5	6.0	0.1	31.2	0.3	0.46	0.01	4.81	0.17
-6.4	8.09	59	6.1	21	13.6	9.7	563	0.5	272	1	5.9	0.1	30.4	0.3	2.22	0.07	8.48	0.18
-7.3	8.14	75	7.5	25	12.7	10.0	626	0.5	274	2	6.0	0.2	30.7	0.8	3.94	0.07	5.15	0.12
-8.2	8.14	90	7.6	32	9.5	10.9	620	0.3	271	2	6.0	0.1	30.3	0.5	1.81	0.11	4.51	0.23
-9.1	8.13	65	8.6	41	10.7	11.8	680	0.3	268	2	5.9	0.1	29.9	0.5	0.55	0.06	3.54	0.54
-10.1	8.14	79	8.5	46	8.8	11.6	705	0.5	267	3	5.8	0.1	29.3	0.1	0.39	0.02	2.33	0.10
-11.0	8.15	103	8.6	47	8.8	10.4	750	0.3	266	3	5.5	0.0	28.1	0.7	0.41	0.01	1.46	0.06
-11.9	8.16	117	10.6	49	8.3	12.5	778	0.3	265	1	5.4	0.1	27.7	0.5	0.29	0.01	1.15	0.02
-12.8	8.16	136	11.2	50	8.7	13.3	829	0.3	264	5	5.4	0.1	27.7	0.4	0.27	0.01	0.86	0.05
-13.7	8.17	137	10.4	51	7.9	13.7	838	0.3	265	0	5.4	0.1	28.2	0.1	0.28	0.01	0.81	0.03
-14.6	8.18	156	9.7	52	8.0	14.3	881	0.1	264	7	5.3	0.1	27.9	0.1	0.23	0.01	0.75	0.02
-15.5	8.19	160	9.7	55	7.5	14.8	886	0.0	264	3	5.3	0.1	28.1	0.5	0.25	0.01	0.61	0.02
-16.4	8.19	147	10.7	61	8.7	14.6	932	0.3	265	2	5.3	0.1	28.0	0.5	0.22	0.01	0.56	0.01
-17.3	8.13	222	10.3	72	8.9	14.7	854	0.3	270	4	5.2	0.1	28.0	0.5	0.33	0.03	0.63	0.01
-18.2	8.15	248	11.5	59	8.3	15.5	975	0.3	268	2	5.3	0.0	28.6	0.6	0.24	0.00	0.50	0.00
-19.1	8.06	382	10.9	56	8.2	15.4	1025	0.3	270	3	5.2	0.1	28.0	0.5	0.20	0.01	0.50	0.03
-20.0	8.06	352	10.9	54	7.7	17.2	1078	0.0	271	2	5.3	0.1	28.3	0.5	0.28	0.02	0.43	0.02
-20.9	8.09	435	12.8	53	9.7	16.1	1080	0.0	272	3	5.1	0.0	28.0	0.4	0.29	0.02	0.41	0.01
-21.8	8.1	427	11.8	53	9.3	16.1	1109	0.3	272	3	5.3	0.1	28.8	0.2	0.30	0.01	0.46	0.01
-22.7	8.1	268	11.6	54	7.4	16.7	1048	0.3	273	2	5.4	0.0	29.4	0.7	0.29	0.0	0.49	0.0
-23.6	8.1	434	11.9	54	8.8	16.2	1182	0.3	274	2	5.3	0.0	28.8	0.1	0.29	0.03	0.49	0.01
-24.5	8.2	399	12.2	55	9.8	17.1	1179	0.3	274	2	5.4	0.0	29.4	0.3	0.2	0.0	0.5	0.0
-25.4	8.1	382	14.1	57	10.8	16.8	1176	0.3	273	2	5.4	0.0	30.0	0.6	0.11	0.00	0.54	0.01
-26.3	8.1	470	13.2	59	10.0	17.9	1207	0.3	276	1	5.5	0.1	30.7	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau 36 : Concentrations en ETM dans les eaux interstitielles prélevées par peepers au niveau du site SA-10.

x (cm)	As (nM)	+/-	Co (nM)	+/-	Cr (nM)	+/-	Mo (nM)	+/-	Ni (nM)	+/-
18.8	13	4	0.2	0.0	0	0	64.9	1.4	27.0	3.4
17.9	12	2	0.5	0.1	4	0	64.1	1.4	17.7	2.7
17.0	15	3	0.4	0.0	0	0	69.1	1.6	21.0	2.4
16.1	15	6	1.1	0.3	5	1	67.5	1.5	21.0	2.2
15.2	12	5	0.5	0.1	9	0	67.8	1.5	21.4	2.9
14.3	17	4	0.5	0.3	11	0	68.3	1.5	19.9	3.4
13.4	11	0	0.6	0.1	5	1	68.4	1.5	17.5	1.4
12.5	18	1	0.7	0.2	7	1	74.2	1.8	20.5	2.4
11.6	14	1	0.8	0.2	4	0	74.1	1.8	19.4	2.0
10.7	14	3	0.6	0.1	1	0	73.9	1.8	18.5	0.5
9.8	11	2	0.4	0.1	12	1	68.8	1.6	23.3	3.2
8.9	19	3	0.8	0.1	12	1	68.3	1.5	17.3	2.7
8.0	16	1	0.6	0.0	16	2	74.3	1.8	21.2	1.5
7.1	20	5	1.2	0.3	20	2	73.5	1.8	21.5	1.3
6.2	14	6	0.6	0.2	17	1	74.8	1.8	20.4	4.8
5.3	15	6	1.1	0.2	18	2	72.4	1.7	19.4	2.6
4.4	16	0	2.5	0.3	25	0	67.9	1.5	20.5	3.2
3.5	11	3	5.7	0.4	24	2	69.3	1.6	24.4	2.0
2.6	10	3	10.2	0.5	20	0	76.9	1.9	22.7	4.5
1.7	16	3	5.5	1.2	24	2	81.8	2.2	23.6	2.7
0.8	12	2	3.3	0.3	11	1	81.0	2.2	23.4	4.4
-0.1	17	4	6.3	0.2	23	2	78.1	2.0	23.1	7.3
-1.1	16	9	3.8	0.9	29	4	63.1	1.3	23.7	2.7
-2.0	15	6	3.6	0.5	27	0	63.4	1.3	20.4	2.5
-2.8	13	1	5.9	1.8	41	1	69.6	1.6	19.4	1.0
-3.7	14	6	4.0	0.2	42	1	46.4	0.7	19.7	3.5
-4.6	19	3	4.8	0.5	47	3	34.8	0.4	21.7	3.2
-5.5	17	3	8.5	0.5	62	5	26.5	0.2	22.5	4.1
-6.4	28	5	9.5	1.2	69	5	26.5	0.2	23.8	3.8
-7.3	34	7	4.6	0.6	84	4	28.4	0.3	18.5	1.0
-8.2	30	5	7.1	1.4	99	3	13.9	0.1	20.6	1.7
-9.1	39	9	6.2	1.3	121	17	7.9	0.0	18.0	1.5
-10.1	28	9	6.9	0.6	103	5	6.1	0.0	19.4	2.5
-11.0	23	7	5.8	0.0	88	4	5.4	0.0	18.5	2.0
-11.9	30	3	6.6	0.2	92	7	3.5	0.0	18.4	1.6
-12.8	27	2	6.8	0.6	90	5	2.9	0.0	16.7	2.4
-13.7	26	5	6.4	0.7	83	1	2.9	0.0	19.6	2.7
-14.6	37	4	7.6	0.9	75	3	2.3	0.0	15.1	1.2
-15.5	21	4	5.5	0.3	78	1	2.2	0.0	17.7	1.4
-16.4	39	7	6.0	0.6	82	0	3.0	0.0	19.5	2.2
-17.3	107	8	8.4	0.7	84	2	10.7	0.0	20.0	2.0
-18.2	33	4	6.4	0.8	71	2	3.2	0.0	22.5	1.6
-19.1	22	3	7.5	0.5	76	3	2.3	0.0	20.6	1.1
-20.0	20	4	5.4	0.2	69	5	2.0	0.0	18.7	0.9
-20.9	39	4	7.5	1.0	69	3	3.8	0.0	17.2	3.9
-21.8	47	1	7.9	0.8	71	2	6.9	0.0	15.3	0.5
-23.6	52	4	7.4	1.6	74	4	5.9	0.0	16.2	1.4
-25.4	108	3	9.2	0.3	76	1	9.4	0.0	16.8	1.9

C : CALCULS THERMODYNAMIQUES

C-1. Calcul des constantes thermodynamiques apparentes (K_{app}) de complexation des métaux avec la matière organique dissoute avec WHAM-VI

Les constantes thermodynamiques apparentes (K_{app}) de complexation des métaux avec les acides fulviques (AF) et acides humiques (AH) sont calculées à partir de la spéciation obtenue par WHAM VI. Par exemple, pour une réaction de complexation entre le métal Me^{2+} et l'acide fulviques AF^{2-} formant un complexe MeAF (réaction 1), K_{app} est calculé selon l'équation 1.

$$Me^{2+} + AF^{2-} = MeAF \qquad \text{(Réaction A-1)}$$

$$\log K_{app} = \log\left(\frac{[MeAF]}{[AF^{2-}][Me^{2+}]}\right) \qquad \text{(Equation A-2)}$$

où [MeAF], $[AF^{-2}]$ et $[Me^{2+}]$ sont les concentrations ($mol.l^{-1}$) du complexe MeAF, de l'acide Fulvique AF^{2-} et du métal libre en solution. Les concentrations molaires de AF et AH en solution sont calculées à partir des concentrations en carbone organique dissous (COD en $g.l^{-1}$) et des masses molaires de 650 et 2000 $g.mol^{-1}$ respectivement selon les équations 2 et 3.

$$[AF^{2-}] = 2\frac{COD}{650}0.9 \qquad \text{(Equation A-3)}$$

$$[AH^{2-}] = 2\frac{COD}{2000}0.1 \qquad \text{(Equation A-4)}$$

Les K_{app} ont été calculés pour l'ensemble des échantillons en solution obtenus dans ce travail. Les sulfures modifiant fortement l'affinité des métaux pour la MO, deux calculs ont été effectués : en présence et en absence de ΣH_2S. Les valeurs des K_{app} utilisés dans ce travail correspondent à la moyenne sur l'ensemble des mesures dans chaque situation et sont reportées, avec l'écart type associé, dans le Tableau 37. L'absence de données concernant l'interaction entre Mo et As avec la matière organique (AF et AH) ne nous permet pas de déterminer de K_{app} pour ces éléments.

Tableau 37 : Valeurs moyennes et écarts types des constantes thermodynamiques apparentes (K_{app}) des réactions de complexation des métaux avec les acides fulviques (AF) et humiques (AH) calculées à partir de WHAM VI en présence et absence de ΣH_2S, et ajoutés à la base de données MINTEQ.

	ΣH_2S = 0 µM		*ΣH_2S > 0 µM*	
Reactions	log K_{app}	s.d.	log K_{app}	s.d.
Fe^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = FeFulvate	3.5	0.2	3.6	0.1
Fe^{2+} + $Humate^{2-}$ = FeHumate	4.3	0.1	4.5	0.2
Mn^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = MnFulvate	4.0	0.2	4.1	0.1
Mn^{2+} + $Humate^{2-}$ = MnHumate	1.8	0.1	1.9	0.2
Cd^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = CdFulvate	4.2	0.2	8.3	0.2
Cd^{2+} + $Humate^{2-}$ = CdHumate	4.7	0.1	8.3	0.2
Co^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = CoFulvate	2.8	0.2	6.4	0.2
Co^{2+} + $Humate^{2-}$ = CoHumate	3.5	0.1	6.5	0.2
Cr^{3+} + $Fulvate^{2-}$ = $CrFulvate^{+}$	11.1	1.8	11.7	2.1
Cr^{3+} + $Humate^{2-}$ = $CrHumate^{+}$	13.0	2.1	13.5	2.1
Cu^{+} + $Fulvate^{2-}$ = $CuFulvate^{-}$	0.4	0.1	4.8	0.1
Cu^{+} + $Humate^{2-}$ = $CuHumate^{-}$	0.8	0.1	4.8	0.2
Hg^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = HgFulvate			32.7	0.3
Hg^{2+} + $Humate^{2-}$ = HgHumate			35.8	1.3
$MeHg^{+}$ + $Fulvate^{2-}$ = $MeHgFulvate^{-}$			10.3	0.2
$MeHg^{+}$ + $Humate^{2-}$ = $MeHgHumate^{-}$			10.4	0.2
Ni^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = NiFulvate	3.4	0.2	5.6	0.2
Ni^{2+} + $Humate^{2-}$ = NiHumate	3.9	0.1	5.7	0.2
Pb^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = PbFulvate	7.2	1.2	8.8	0.3
Pb^{2+} + $Humate^{2-}$ = PbHumate	8.3	1.8	9.8	0.6
Zn^{2+} + $Fulvate^{2-}$ = ZnFulvate	3.9	0.2	8.2	0.2
Zn^{2+} + $Humate^{2-}$ = ZnHumate	5.7	0.1	8.3	0.2

C-2. Réactions et constantes thermodynamiques ajoutées aux bases de données de WHAM-VI et MINTEQ

Tableau 38 : Réactions en solution et constantes thermodynamiques (I = 0 M ; T = 25°C) ajoutées aux bases de données de WHAM-VI et MINTEQ.

N°	Réactions	Log k	Référence
Carbonates			
1	$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	9.37	Boudreau, 1997
2	$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2CO_3$	15.37	Boudreau, 1997
Phosphates			
3	$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	12.34	Boudreau, 1997
4	$PO_4^{3-} + 2H^+ = H_2PO_4^-$	19.54	Boudreau, 1997
5	$PO_4^{3-} + 3H^+ = H_3PO_4$	21.69	Boudreau, 1997
S(-2)-S(6)			
6	$HS^- + H^+ = H_2S$	6.98	Boudreau, 1997
7	$HS^- = S^{2-} + H^+$	-18.57	Schoonen and Barnes, 1998 (Balistrieri, 1992)
8	$HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^-$	-34.0	Stumm and Morgan 1981 (Balistrieri, 1992)
Fe			
9	$Fe^{2+} + HS^- = Fe(HS)^+$	5.2	Luther et al., 1996 (Rickard and Morse, 2005)
10	$Fe^{2+} + 2HS^- = Fe(HS)_2$	8.542	Dyrssen, 1985 (Taillefert et al., 2000)
11	$Fe^{2+} + 3HS^- = Fe(HS)_3^-$	9.808	Allison et al., 1989 (Taillefert et al., 2000)
12	$Fe^{2+} + 2HS^- = FeHS_2^- + H^+$	2.262	Dyrssen, 1985 (Taillefert et al., 2000)
Mn			
13	$Mn^{2+} + HS^- = MnS + H^+$	-2.08	Balistrieri, 1992
14	$Mn^{2+} + HS^- = Mn(HS)^+$	-0.35	Balistrieri, 1992
15	$Mn^{2+} + 2HS^- = Mn(HS)_2$	7.22	Balistrieri, 1992
16	$Mn^{2+} + 3HS^- = Mn(HS)_3^-$	8.07	Balistrieri, 1992
17	$Mn^{2+} + 4HS^- = Mn(HS)_4^{2-}$	10.61	Balistrieri, 1992
As			
18	$AsO_3^{3-} + H^+ = HAsO_3^{2-}$	15	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
19	$AsO_3^{3-} + 2H^+ = H_2AsO_3^-$	29.2	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
20	$AsO_3^{3-} + 3H^+ = H_3AsO_3$	38.3	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
21	$AsO_4^{3-} + H^+ = HAsO_4^{2-}$	11.80	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
22	$AsO_4^{3-} + 2H^+ = H_2AsO_4^-$	18.79	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
23	$AsO_4^{3-} + 3H^+ = H_3AsO_4$	21.09	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
24	$AsO_4^{3-} + 2H^+ + Fe^{2+} = FeH_2AsO_4^+$	5.15	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
25	$AsO_4^{3-} + H^+ + Fe^{2+} = FeHAsO_4$	6.1	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
26	$AsO_4^{3-} + Fe^{2+} = FeAsO_4^-$	-13.6	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
27	$AsO_4^{3-} + H^+ + Mn^{2+} = MnHAsO_4$	15.54	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
28	$AsO4^{3-} + Mn^{2+} = MnAsO_4^-$	6.1	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
29	$AsO_4^{3-} + Mg^{2+} = MgAsO_4^-$	6.3	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
30	$AsO_4^{3-} + H^+ + Mg^{2+} = MgHAsO_4$	14.7	Whiting, 1992 (Couture et al., 2010)
31	$AsO_4^{3-} + 2H^+ + Ca^{2+} = CaH_2AsO_4+$	20.09	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
32	$AsO_4^{3-} + H^+ + Ca^{2+} = CaHAsO_4$	14.46	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
33	$AsO_4^{3-} + Ca^{2+} = CaAsO_4^-$	4.36	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
34	$AsO_3^{3-} + HS^- + 4H^+ = H_3AsSO_2 + H_2O$	47	Wilkin et al., 2003 (Couture et al., 2010)
35	$AsO_3^{3-} + HS^- + 3H^+ = H2AsSO2^- + H_2O$	41.8	Wilkin et al., 2003 (Couture et al., 2010)
36	$AsO_3^{3-} + 2HS^- + 3H^+ = HAsS_2O^{2-} + 2H_2O$	46.9	Wilkin et al., 2003 (Couture et al., 2010)
37	$AsO_3^{3-} + 3HS^- + 4H^+ = HAsS_3^{2-} + 3H_2O$	58.7	Wilkin et al., 2003 (Couture et al., 2010)
38	$AsO_3^{3-} + 3HS^- + 3H^+ = AsS_3^{3-} + 3H_2O$	50.8	Wilkin et al., 2003 (Couture et al., 2010)
39	$AsO_3^{3-} + 4HS^- + 6H^+ = As(SH)_4^- + 3H_2O$	74.8	Wilkin et al., 2003 (Couture et al., 2010)
Cd			
40	$Cd^{2+} + HS^- = CdHS^+$	6.80	Balistrieri, 1992
41	$Cd^{2+} + 2HS^- = Cd(HS)_2$	14.37	Balistrieri, 1992
42	$Cd^{2+} + 3HS^- = Cd(HS)_3^-$	16.22	Balistrieri, 1992
43	$Cd^{2+} + 4HS^- = Cd(HS)_4^{2-}$	18.79	Balistrieri, 1992
44	$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$	23.72	Balistrieri, 1992
45	$Cd^{2+} + HS^- + H_2O = CdOHS^- + 2H^+$	-2.47	Daskalakis and Helz, 1992 (Huerta Diaz et al., 1998)
Co			
46	$Co^{2+} + S^{2-} = CoS$	21.88	Balistrieri, 1992
47	$Co^{2+} + S^{2-} + H^+ = Co(HS)^+$	23.61	Balistrieri, 1992
48	$Co^{2+} + 2S^{2-} + 2H^+ = Co(HS)_2$	49.75	Balistrieri, 1992
49	$Co^{2+} + 3S^{2-} + 3H^+ = Co(HS)_3^-$	70.17	Balistrieri, 1992
50	$Co^{2+} + 4S^{2-} + 4H^+ = Co(HS)_4^{2-}$	90.29	Balistrieri, 1992

Cu			
51	$2Cu^{+} + 3HS^{-} + OH^{-} = Cu_2S(HS)_2^{2-} + H_2O$	42.68	Feyte, communication personnelle
52	$3Cu^{+} + OH^{-} + 4HS^{-} = Cu_3S_4H_3^{2-} + H_2O$	65.03	Feyte, communication personnelle
53	$4Cu^{+} + 2OH^{-} + 4HS^{-} = Cu_4S_4H_2^{2-} + 2H_2O$	90.08	Feyte, communication personnelle
54	$Cu^{+} + S^{2-} = CuS^{-}$	25.99	Balistrieri, 1992
55	$Cu^{+} + S^{2-} + H^{+} = Cu(HS)$	27.72	Balistrieri, 1992
56	$Cu^{+} + 2S^{2-} + 2H^{+} = Cu(HS)_2^{-}$	53.86	Balistrieri, 1992
57	$Cu^{+} + 3S^{2-} + 3H^{+} = Cu(HS)_3^{2-}$	74.28	Balistrieri, 1992
58	$Cu^{+} + 4S^{2-} + 4H^{+} = Cu(HS)_4^{3-}$	94.40	Balistrieri, 1992
Hg			
59	$Hg^{2+} + 2HS^{-} = Hg(HS)_2$	40.37	Jay et al., 2000 (Feyte et al., 2011)
60	$Hg^{2+} + 2HS^{-} + OH^{-} = HgS(HS)^{-} + H_2O$	48.6	Jay et al., 2000 (Feyte et al., 2011)
61	$Hg^{2+} + 2HS^{-} + 2OH^{-} = HgS_2^{2-} + 2H_2O$	53.56	Jay et al., 2000 (Feyte et al., 2011)
62	$Hg^{2+} + HS^{-} = HgSH^{+}$	22.3	Jay et al., 2000 (Feyte et al., 2011)
63	$Hg^{2+} + HS^{-} + OH^{-} = HgS + H_2O$	43.8	Jay et al., 2000 (Feyte et al., 2011)
64	$Hg^{2+} + OH^{-} = HgOH^{+}$	10.6	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
65	$Hg^{2+} + 2OH^{-} = Hg(OH)_2$	22.02	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
66	$Hg^{2+} + 3OH^{-} = Hg(OH)_3^{-}$	20.9	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
67	$Hg^{2+} + Cl^{-} + OH^{-} = HgClOH$	18.27[a]	Martell et al., 1998 (Merritt and Amirbahman, 2007)
68	$Hg^{2+} + Cl^{-} = HgCl+$	7.3	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
69	$Hg^{2+} + 2Cl^{-} = HgCl_2$	14.0	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
70	$Hg^{2+} + 3Cl^{-} = HgCl_3^{-}$	14.93	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
71	$Hg^{2+} + 4Cl^{-} = HgCl_4^{2-}$	15.5	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
72	$Hg^{2+} + SO_4^{2-} = HgSO_4$	2.6	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
73	$Hg^{2+} + CO_3^{2-} = HgCO_3$	11.51	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
74	$Hg^{2+} + OH^{-} + CO_3^{2-} = Hg(OH)CO_3^{-}$	19.34	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
75	$Hg^{2+} + H^{+} + CO_3^{2-} = HgHCO_3+$	15.84	Powell et al., 2005 (Feyte et al., 2010)
76	$Hg^{2+} + 2CO_3^{2-} = Hg(CO_3)_2^{2-}$	15.58	Martell et al., 2001 (Feyte et al., 2011)
MeHg			
77	$MeHg^{+} + HS^{-} = MeHgHS$	14.5	Loux et al., 2007 (Feyte et al., 2011)
78	$MeHg^{+} + HS^{-} = MeHgS^{-} + H^{+}$	7.0[a]	Martell et al., 2003 (Goulet et al., 2007)
79	$2MeHg^{+} + HS^{-} = (MeHg)_2S + H^{+}$	23.3[a]	Martell et al., 2003 (Goulet et al., 2007)
80	$3MeHg^{+} + HS^{-} = (MeHg)_3S+ + H^{+}$	30.3[a]	Martell et al., 2003 (Goulet et al., 2007)
81	$MeHg^{+} + OH^{-} = MeHgOH$	9.47	De Robertis et al., 1998 (Feyte et al., 2010)
82	$2MeHg^{+} + OH^{-} = (MeHg)_2OH^{+}$	11.85	De Robertis et al., 1998 (Feyte et al., 2010)
83	$MeHg^{+} + CO_3^{2-} = MeHgCO_3^{-}$	6.1	Rabenstein et al., 1976 (Feyte et al., 2010)
84	$MeHg^{+} + H^{+} + CO_3^{2-} = MeHgHCO_3$	12.95	Loux et al., 2007 (Feyte et al., 2010)
85	$MeHg^{+} + Cl^{-} = MeHgCl$	5.45	De Robertis et al., 1998 (Feyte et al., 2010)
86	$MeHg^{+} + SO_4^{2-} = MeHgSO_4^{-}$	2.64	De Robertis et al., 1998 (Feyte et al., 2010)
87	$MeHg^{+} + HPO_4^{2-} = MeHgHPO_4^{-}$	5.48	Amirbahman et al., 2002 (Tipping et al., 2007)
Mo			
88	$MoO_4^{2-} + H^{+} = HMoO_4^{-}$	4.2988	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
89	$MoO_4^{2-} + 2H^{+} = H_2MoO_4$	8.1636	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
90	$7MoO_4^{2-} + 8H^{+} = Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$	52.99	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
91	$7MoO_4^{2-} + 9H^{+} = HMo_7O_{24}^{5-} + 4H_2O$	59.3768	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
92	$7MoO_4^{2-} + 10H^{+} = H_2Mo_7O_{24}^{4-} + 4H_2O$	64.159	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
93	$7MoO_4^{2-} + 11H^{+} = H_3Mo_7O_{24}^{3-} + 4H_2O$	67.405	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
94	$8MoO_4^{2-} + 12H^{+} = Mo_8O_{26}^{4-} + 6H_2O$	71.62	Yagasaki et al., 1987 (Chappaz et al. 2008)
95	$8MoO_4^{2-} + 13H^{+} = HMo_8O_{26}^{3-} + 6H_2O$	73.38	Yagasaki et al., 1987 (Chappaz et al. 2008)
96	$8MoO_4^{2-} + 15H^{+} = H_3Mo_8O_{26}^{-} + 6H_2O$	76.34	Yagasaki et al., 1987 (Chappaz et al. 2008)
97	$MoO_4^{2-} + Ca^{2+} = CaMoO_4$	2.570	Essington, 1992 (Chappaz et al. 2008)
98	$MoO_4^{2-} + Mg^{2+} = MgMoO_4$	2.958	Essington, 1992 (Chappaz et al. 2008)
99	$MoO_4^{2-} + K+ = KMoO_4^{-}$	1.29	Essington, 1992 (Chappaz et al. 2008)
100	$MoO_4^{2-} + Na+ = NaMoO_4^{-}$	1.66	Essington, 1992 (Chappaz et al. 2008)
101	$MoO_4^{2-} + H^{+} + HS^{-} = MoO_3S^{2-} + H_2O$	12.21	Erickson and Heltz, 2000 (Chappaz et al. 2008)
102	$MoO_4^{2-} + 2H^{+} + 2HS^{-} = MoO_2S_2^{2-} + 2H_2O$	24.03	Erickson and Heltz, 2000 (Chappaz et al. 2008)
103	$MoO_4^{2-} + 3H^{+} + 3HS^{-} = MoOS_3^{2-} + 3H_2O$	36.05	Erickson and Heltz, 2000 (Chappaz et al. 2008)
104	$MoO_4^{2-} + 4H^{+} + 4HS^{-} = MoS_4^{2-} + 4H_2O$	47.95	Erickson and Heltz, 2000 (Chappaz et al. 2008)
Ni			
105	$Ni^{2+} + S^{2-} = NiS$	20.99	Balistrieri, 1992
106	$Ni^{2+} + S^{2-} + H^{+} = Ni(HS)^{+}$	22.73	Balistrieri, 1992
107	$Ni^{2+} + 2S^{2-} + 2H^{+} = Ni(HS)_2$	48.87	Balistrieri, 1992
108	$Ni^{2+} + 3S^{2-} + 3H^{+} = Ni(HS)_3^{-}$	69.29	Balistrieri, 1992
109	$Ni^{2+} + 4S^{2-} + 4H^{+} = Ni(HS)_4^{2-}$	89.41	Balistrieri, 1992
Pb			
110	$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$	22.17	Balistrieri, 1992
111	$Pb^{2+} + S^{2-} + H^{+} = Pb(HS)^{+}$	23.90	Balistrieri, 1992
112	$Pb^{2+} + 2S^{2-} + 2H^{+} = Pb(HS)_2$	50.04	Balistrieri, 1992

113	$Pb^{2+} + 3S^{2-} + 3H^{+} = Pb(HS)_3^-$	70.46	Balistrieri, 1992
114	$Pb^{2+} + 4S^{2-} + 4H^{+} = Pb(HS)_4^{2-}$	90.58	Balistrieri, 1992
Zn			
115	$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$	23.66	Balistrieri, 1992
116	$Zn^{2+} + S^{2-} + H^{+} = Zn(HS)^{+}$	25.47	Balistrieri, 1992
117	$Zn^{2+} + 2HS^{-} = Zn(HS)_2$	13.14	Daskalakis and Helz,1993 (Huerta Diaz et al., 1998)
118	$Zn^{2+} + 3S^{2-} + 3H^{+} = Zn(HS)_3^-$	72.03	Balistrieri, 1992
119	$Zn^{2+} + 4HS^{-} = Zn(HS)_4^{2-}$	14.64	Daskalakis and Helz,1993 (Huerta Diaz et al., 1998)
120	$Zn^{2+} + 2HS^{-} = ZnS(HS)^{-} + H^{+}$	6.83	Daskalakis and Helz,1993 (Huerta Diaz et al., 1998)
121	$Zn^{2+} + 3HS^{-} = ZnS(HS)_2^{2-} + H^{+}$	6.14	Daskalakis and Helz,1993 (Huerta Diaz et al., 1998)

[a]I = 0.01 M

Tableau 39 : Réactions de dissolution/précipitation et constantes thermodynamiques (I = 0 M ; T = 25°C) ajoutées à la base de données MINTEQ.

N°	Minéraux	Réactions	Log k	Références
	C			
1	Calcite	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.48	Boudreau, 1997
2	Aragonite	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.30	Boudreau, 1997
	S			
3	Sulfur	$S + H^{+} + 2e^{-} = HS^{-}$	-2.2	Jacob and Emerson, 1982 (Huerta Diaz et al., 1998)
	Fe			
4	Siderite	$FeCO_3 = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-10.8	Martell et al., 2001 (Gallon et al., 2004)
5	Ferrihydrite	$Fe(OH)_3 + 3H^{+} = Fe^{3+} + 3H_2O$	3.19	Parkhurst et Appelo, 1999
6	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^{-}$	-14.43	Martell et al., 2001 (Gallon et al., 2004)
7	FeS(am)	$FeS + H^{+} = Fe^{2+} + HS^{-}$	-2.95	Davison, 1991 (Huerta Diaz et al., 1998)
8	Mackinawite	$FeS + H^{+} = Fe^{2+} + HS^{-}$	-3.6	Davison, 1991 (Huerta Diaz et al., 1998)
9	Greigite	$Fe_3S_4 + 4H^{+} = 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4HS^{-}$	-34.69	Davison, 1991 (Huerta Diaz et al., 1998)
10	Pyrrhotite	$FeS + H^{+} = Fe^{2+} + HS^{-}$	-5.1	Davison, 1991 (Huerta Diaz et al., 1998)
11	Troilite	$FeS + H^{+} = Fe^{2+} + HS^{-}$	-5.25	Davison, 1991 (Huerta Diaz et al., 1998)
12	Pyrite	$FeS_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = Fe^{2+} + 2HS^{-}$	-11.47	Davison, 1991 (Huerta Diaz et al., 1998)
	Mn			
13	Rhodochrosite	$MnCO_3 = Mn^{2+} + CO_3^{2-}$	-10.58	NIST, 1993 (Huerta Diaz et al., 1998)
14	MnS (Green)	$MnS + H^{+} = Mn^{2+} + HS^{-}$	0.4	Smith and Martell, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
15	MnS (pink)	$MnS + H^{+} = Mn^{2+} + HS^{-}$	3.4	Smith and Martell, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
16	Alabandite	$MnS + H^{+} = Mn^{2+} + HS^{-}$	0.17	Dyrssen and Kremling, 1990 (Balistrieri, 1992)
17	Haurite	$MnS_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = Mn^{2+} + 2HS^{-}$	-3.7	Dyrssen and Kremling, 1990 (Balistrieri, 1992)
	As			
18	As_2O_5	$As_2O_5 + 3H_2O = 2AsO_4^{3-} + 6H^{+}$	-61.95	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
19	$Fe_3(AsO_4)_2$	$Fe_3(AsO_4)_2 = 2AsO_4^{3-} + 3Fe^{2+}$	-34.41	Essington, 1988 (Couture et al., 2010)
20	$Mn_3(AsO_4)_2{:}8H_2O$	$Mn_3(AsO_4)_2{:}8H_2O = 2AsO_4^{3-} + 3Mn^{2+} + 8H_2O$	-29.02	Essington, 1988 (Couture et al., 2010)
21	$Mg_3(AsO_4)_2$	$Mg_3(AsO_4)_2 = 2AsO_4^{3-} + 3Mg^{2+}$	-30.02	Essington, 1988 (Couture et al., 2010)
22	$Ca_3(AsO_4)_2{:}4H_2O$	$Ca_3(AsO_4)_2{:}4H_2O = 2AsO_4^{3-} + 3Ca^{2+} + 4H_2O$	-21.15	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
23	$Ca_5(OH)(AsO_4)_3$	$Ca_5(OH)(AsO_4)_3 = 3AsO_4^{3-} + 5Ca^{2+} + OH^{-}$	-38.3	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
24	CaHAsO4	$CaHAsO_4 = AsO_4^{3-} + Ca^{2+} + H^{+}$	-16.34	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
25	Ferrarisite	$Ca_5(HAsO_4)_2(AsO_4)_2 = 4AsO_4^{3-} + 5Ca^{2+} + 2H^{+}$	-56.61	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
26	Guerinite	$Ca_5(HAsO_4)_2(AsO_4)_2 = 4AsO_4^{3-} + 5Ca^{2+} + 2H^{+}$	-55.81	Bothe and Brown, 1999 (Couture et al., 2010)
27	Arsenolite	$As_2O_3 + 3H_2O = 2AsO_3^{3-} + 6H^{+}$	-77.92	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
28	Claudetite	$As_2O_3 + 3H_2O = 2AsO_3^{3-} + 6H^{+}$	-77.95	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
29	Orpiment	$As_2S_3 + 6H_2O = 2AsO_3^{3-} + 9H^{+} + 3HS^{-}$	-122.8	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
30	Orpiment(am)	$As_2S_3 + 6H_2O = 2AsO_3^{3-} + 9H^{+} + 3HS^{-}$	-121.4	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
31	Realgar	$AsS + 2.5H_2O + 0.25O_2 = AsO_3^{3-} + 4H^{+} + HS^{-}$	-36.9	Nordstrom and Archer, 2003 (Couture et al., 2010)
	Cd			
32	CdS(Am)	$CdS + H^{+} = Cd^{2+} + HS^{-}$	-13.0	Smith and Martell, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
33	Greenockite	$CdS + H^{+} = Cd^{2+} + HS^{-}$	-14.36	Daskalakis and Helz, 1992 (Huerta Diaz et al., 1998)
	Co			
34	CoS(alpha)	$CoS + H^{+} = Co^{2+} + HS^{-}$	-7.4	Smith and Martell, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
35	CoS(beta)	$CoS + H^{+} = Co^{2+} + HS^{-}$	-11.7	Smith and Martell, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
36	Covellite	$CuS + H^{+} = Cu^{2+} + HS^{-}$	-22.27	Shea and Helz, 1989 (Huerta Diaz et al., 1998)
37	Chalcocite	$Cu_2S + H^{+} = 2Cu+ + HS^{-}$	-17.3	Smith and Martell, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
	Hg			
38	Cinnabar	$HgS + H^{+} = Hg^{2+} + HS^{-}$	-39.1	Martell et al., 2003 (Goulet et al., 2007)
39	Metacinnabar	$HgS + H^{+} = Hg^{2+} + HS^{-}$	-36.4[a]	Martell et al. 1998 (Merritt and Amirbahman, 2007)
	Mo			
40	MoS_3	$MoS_3 + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 5H^{+} + 3HS^{-}$	-50.55	Heltz et al., 1996 (Chappaz et al. 2008)

41	MoS_2	$MoS_2 + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 2e^- + 6H^+ + 2HS^-$	-59.27	Bostick et al., 2002 (Chappaz et al. 2008)
42	MoO_3	$MoO_3 + H_2O = MoO_4^{2-} + 2H^+$	-8.00	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
43	$Na_2Mo_2O_7$	$Na_2Mo_2O_7 + H_2O = 2MoO_4^{2-} + 2H^+ + 2Na^+$	-16.60	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
44	$Na_2MoO_4{:}H_2O$	$Na_2MoO_4{:}H_2O = MoO_4^{2-} + 2H_2O + 2Na+$	1.22	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
45	H_2MoO_4	$H_2MoO_4 = MoO_4^{2-} + 2H^+$	-12.88	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
46	$CaMoO_4$	$CaMoO_4 = MoO_4^{2-} + Ca^{2+}$	-7.95	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
47	$FeMoO_4$	$FeMoO_4 = MoO_4^{2-} + Fe^{2+}$	-10.09	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
48	K_2MoO_4	$K_2MoO_4 = MoO_4^{2-} + 2K+$	3.262	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
49	$MgMoO_4$	$MgMoO_4 = MoO_4^{2-} + Mg^{2+}$	-1.850	Schecher and McAvoy, 1998 (Chappaz et al. 2008)
	Ni			
50	Millerite	$NiS + H^+ = Ni^{2+} + HS^-$	-9.23	Smith and Martel, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
51	NiS(alpha)	$NiS + H^+ = Ni^{2+} + HS^-$	-5.50	Smith and Martel, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
52	NiS(beta)	$NiS + H^+ = Ni^{2+} + HS^-$	-11.00	Smith and Martel, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
53	NiS(gamma)	$NiS + H^+ = Ni^{2+} + HS^-$	-12.70	Smith and Martel, 1977 (Huerta Diaz et al., 1998)
	Pb			
54	PbS(am)	$PbS + H^+ = Pb^{2+} + HS^-$	-13.8	Villegas, 2000 (Gallon et al., 2004)
55	Galena	$PbS + H^+ = Pb^{2+} + HS^-$	-14.53	Villegas, 2000 (Gallon et al., 2004)
56	Anglesite	$PbSO_4 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	-7.9	Martell et al. 2001 (Gallon et al., 2004)
57	$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_2 = Pb^{2+} + 2OH^-$	-15.3	Martell et al. 2001 (Gallon et al., 2004)
58	Cerrusite	$PbCO_3 = Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	-13.2	Martell et al. 2001 (Gallon et al., 2004)
	Zn			
59	ZnS(am)	$ZnS + H^+ = Zn^{2+} + HS^-$	-9.02	Ball et al., 1980 (Huerta Diaz et al., 1998)
60	Sphalerite	$ZnS + H^+ = Zn^{2+} + HS^-$	-11.45	Daskalakis and Helz, 1993 (Huerta Diaz et al., 1998)
61	Wurtzite	$ZnS + H^+ = Zn^{2+} + HS^-$	-9.68	Ball et al., 1980 (Huerta Diaz et al., 1998)

[a]I = 1 M

C-3. Résultats des calculs de spéciation

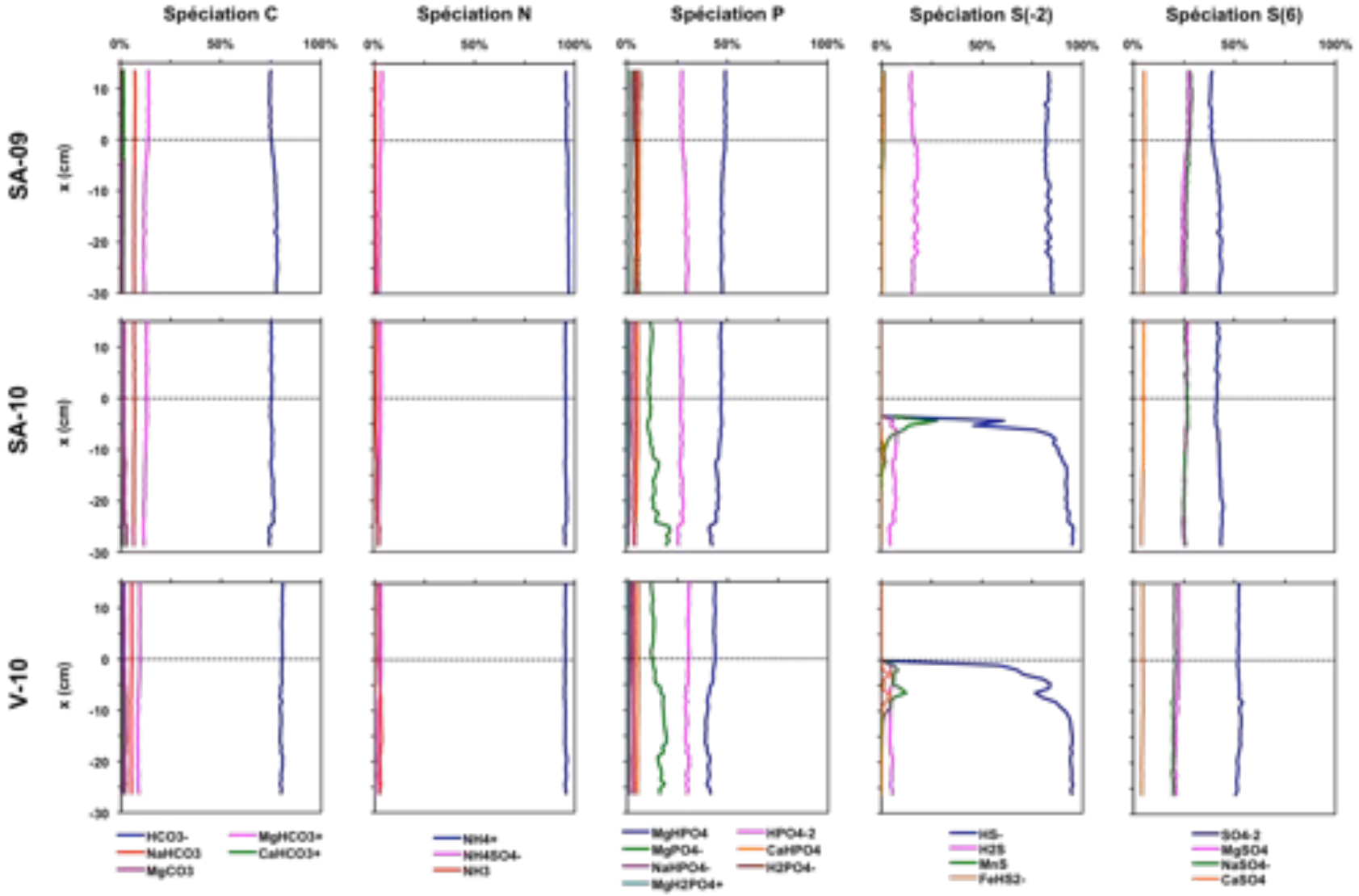


Figure 80: spéciation des éléments majeurs dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10. La droite horizontale en pointillé représente l'IES.

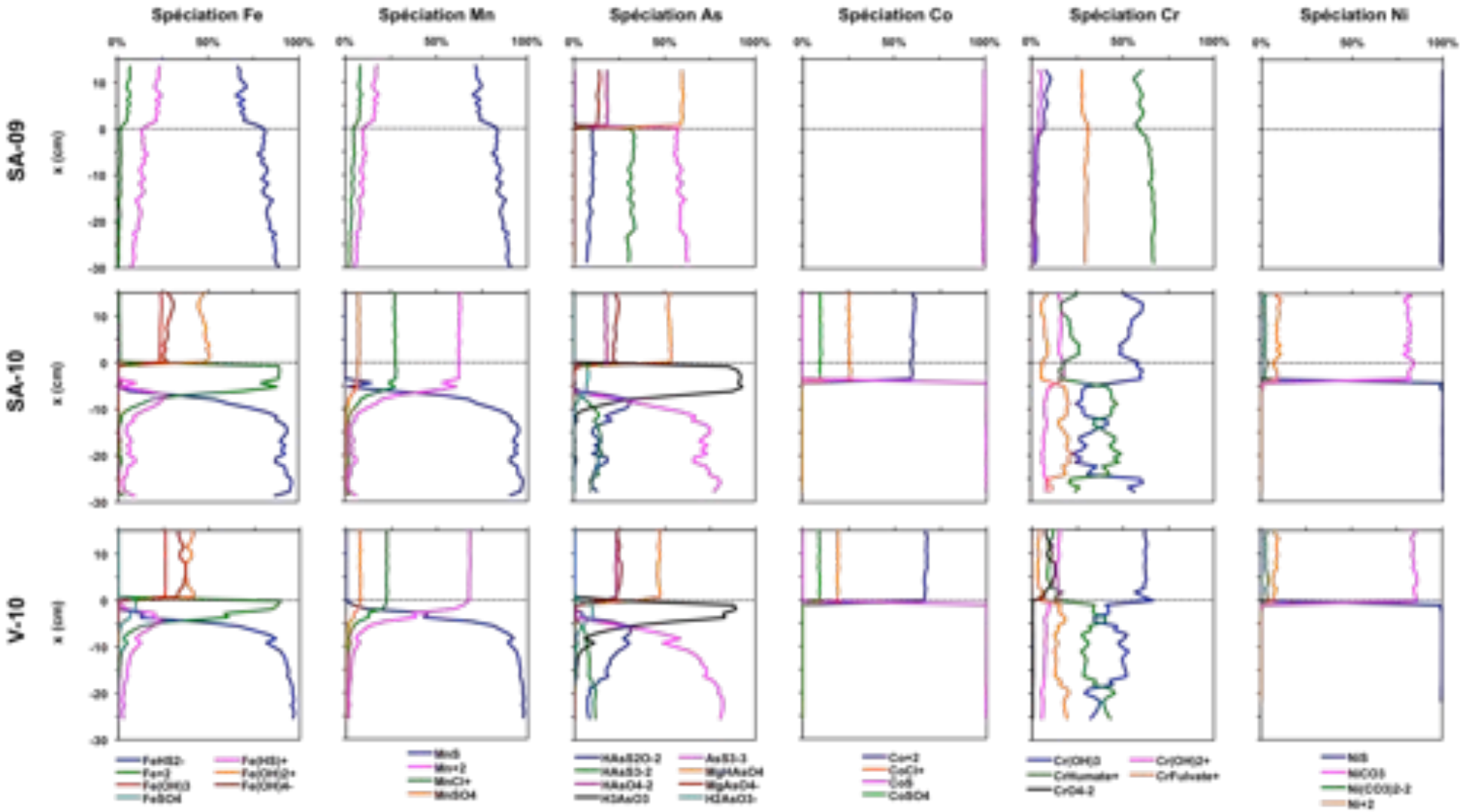


Figure 81: spéciation de Fe, Mn et des éléments traces dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10. La droite horizontale en pointillé représente l'IES.

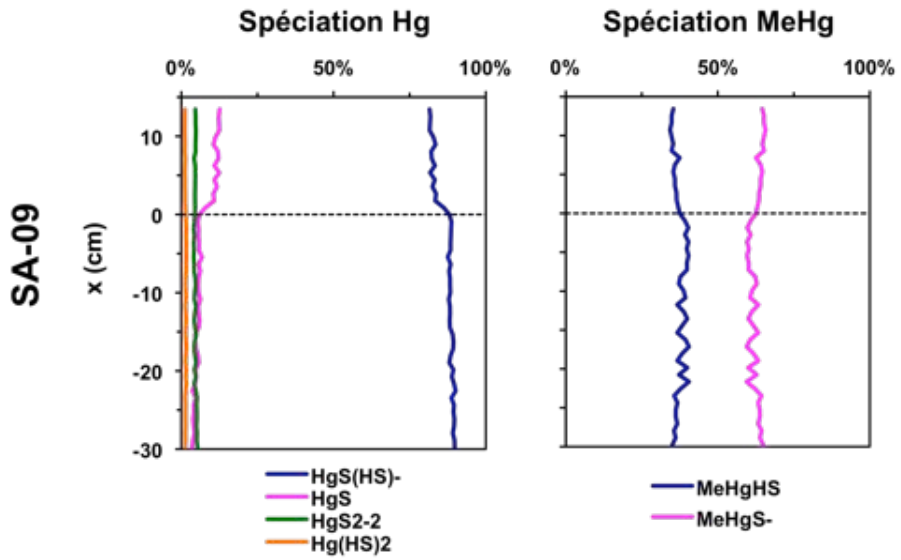


Figure 82: Spéciation de Hg et MeHg dans les peepers du site SA-09. La droite horizontale en pointillé représente l'IES.

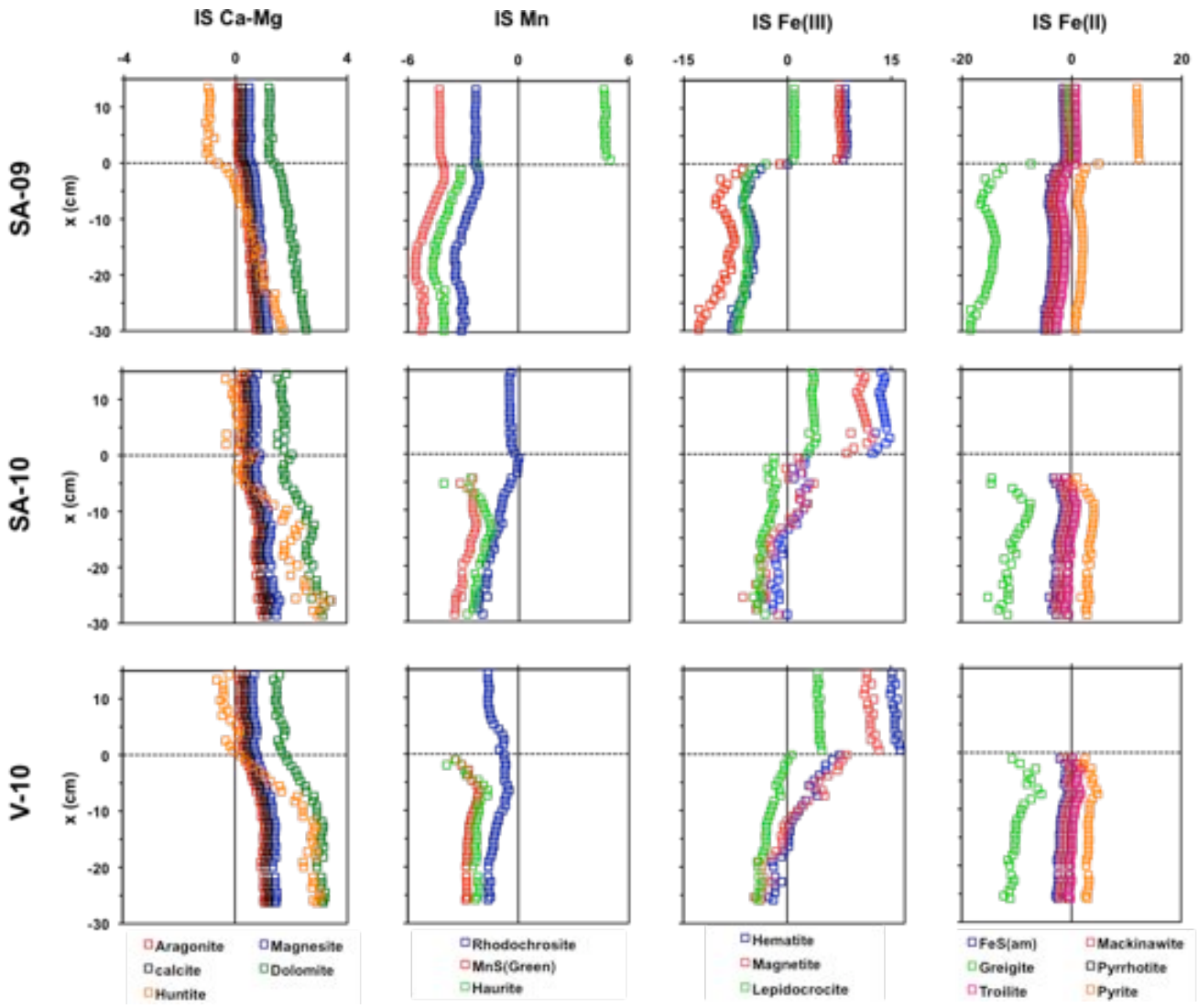


Figure 83: Indices de saturation des éléments majeurs dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10

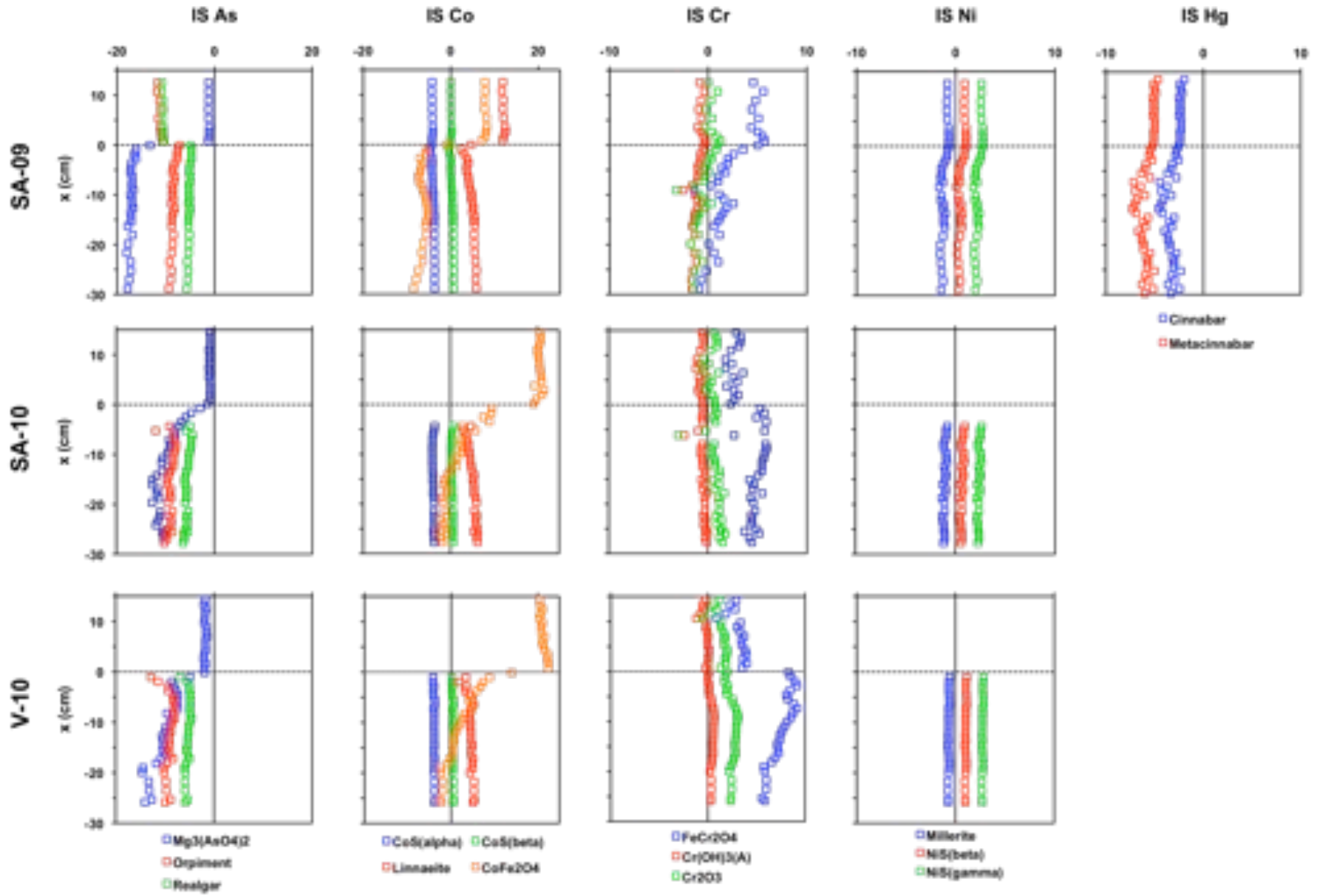


Figure 84: Indices de saturation des éléments traces dans les peepers des sites SA-09, SA-10 et V-10

D: MODELISATION PROFILE

D-1. Calcul du nombre de Peclet (Pe)

Le calcul du nombre de Peclet (Pe) a été réalisé afin de déterminer la part de l'advection d'eau interstitielle par compaction des sédiments par rapport au transport diffusif. Pe est obtenu d'après :

$$Pe = \frac{l v_s}{D_s} \qquad \text{(Equation A-5)}$$

où l est l'épaisseur de la colonne de sédiment considéré (30 cm), v_s est le taux de sédimentation (ex : $8.9.10^{-9}$ cm.s^{-1} correspondant à 0.28 cm.a^{-1} pour le site SA) et D_s est coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce considérée dans les sédiments calculé d'après les coefficients de diffusion moléculaires dans l'eau libre (S=35, T=20°C) obtenus d'après Boudreau (1997) et la tortuosité (Berner, 1980).

Pour la plupart des éléments l'advection peut être négligée face au processus de diffusion, les valeurs du nombre de Peclet étant < 0.07 (vitesse de diffusion > 15 fois plus rapide que l'advection) (Tableau 40). Pour Cr les valeurs de Pe de 0.16, indiquent que la diffusion est seulement 6 fois supérieure aux processus advectifs dans le transport de Cr dans les eaux interstitielles.

Tableau 40 : Coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre (D_0) et dans les sédiments (D_s) pour une salinité de 35 et une température de 20°C. La forme chimique dominante en solution, la forme chimique de l'espèce utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion moléculaire et les valeurs du nombre de Peclet (Pe) correspondant sont reportés.

Elément	Spéciation en solution (espèce dominante)	Spéciation (utilisé pour D)	D_0 (cm^2.s^{-1})	D_s (cm^2.s^{-1})	Pe
Na	Na^+	Na^+	$1.12.10^{-05}$	$8.48.10^{-06}$	0.03
Ca	Ca^{2+}	Ca^{2+}	$6.72.10^{-06}$	$5.07.10^{-06}$	0.05
Mg	Mg^{2+}	Mg^{2+}	$5.91.10^{-06}$	$4.46.10^{-06}$	0.06
C	HCO_3^-	HCO_3^-	$9.89.10^{-06}$	$7.46.10^{-06}$	0.04
N(-3)	NH_4^+	NH_4^+	$1.66.10^{-05}$	$1.26.10^{-05}$	0.02
N(5)	NO_3^-	NO_3^-	$1.58.10^{-05}$	$1.20.10^{-05}$	0.02
P	$MgHPO_4/HPO_4^{2-}$	HPO_4^{2-}	$6.37.10^{-06}$	$4.81.10^{-06}$	0.06
S(6)	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	$8.91.10^{-06}$	$6.73.10^{-06}$	0.04
S(-2)	HS^-	HS^-	$1.49.10^{-05}$	$1.12.10^{-05}$	0.02
Fe	$FeHS_2^-/Fe^{2+}$	Fe^{2+}	$5.91.10^{-06}$	$4.46.10^{-06}$	0.06
Mn	MnS/Mn^{2+}	Mn^{2+}	$5.88.10^{-06}$	$4.44.10^{-06}$	0.06
As	AsS_3^{3-}/H_3AsO_3	$H_2AsO_4^-$	$4.72.10^{-06}$	$3.56.10^{-06}$	0.07
Co	CoS/Co^{2+}	Co^{2+}	$5.95.10^{-06}$	$4.49.10^{-06}$	0.06
Cr	CrHumate/$Cr(OH)_3$	Acide fulvique	$2.19.10^{-06}$	$1.65.10^{-06}$	0.16
Hg	$HgS(HS)^-$	Hg^{2+}	$7.29.10^{-06}$	$5.50.10^{-06}$	0.05
MeHg	MeHgS-	Hg^{2+}	$7.29.10^{-06}$	$8.57.10^{-06}$	0.03
Ni	$NiS/NiCO_3$	Ni^{2+}	$5.58.10^{-06}$	$4.21.10^{-06}$	0.06

D-2. Modélisation des profils, zones et taux nets des réactions obtenus par PROFILE.

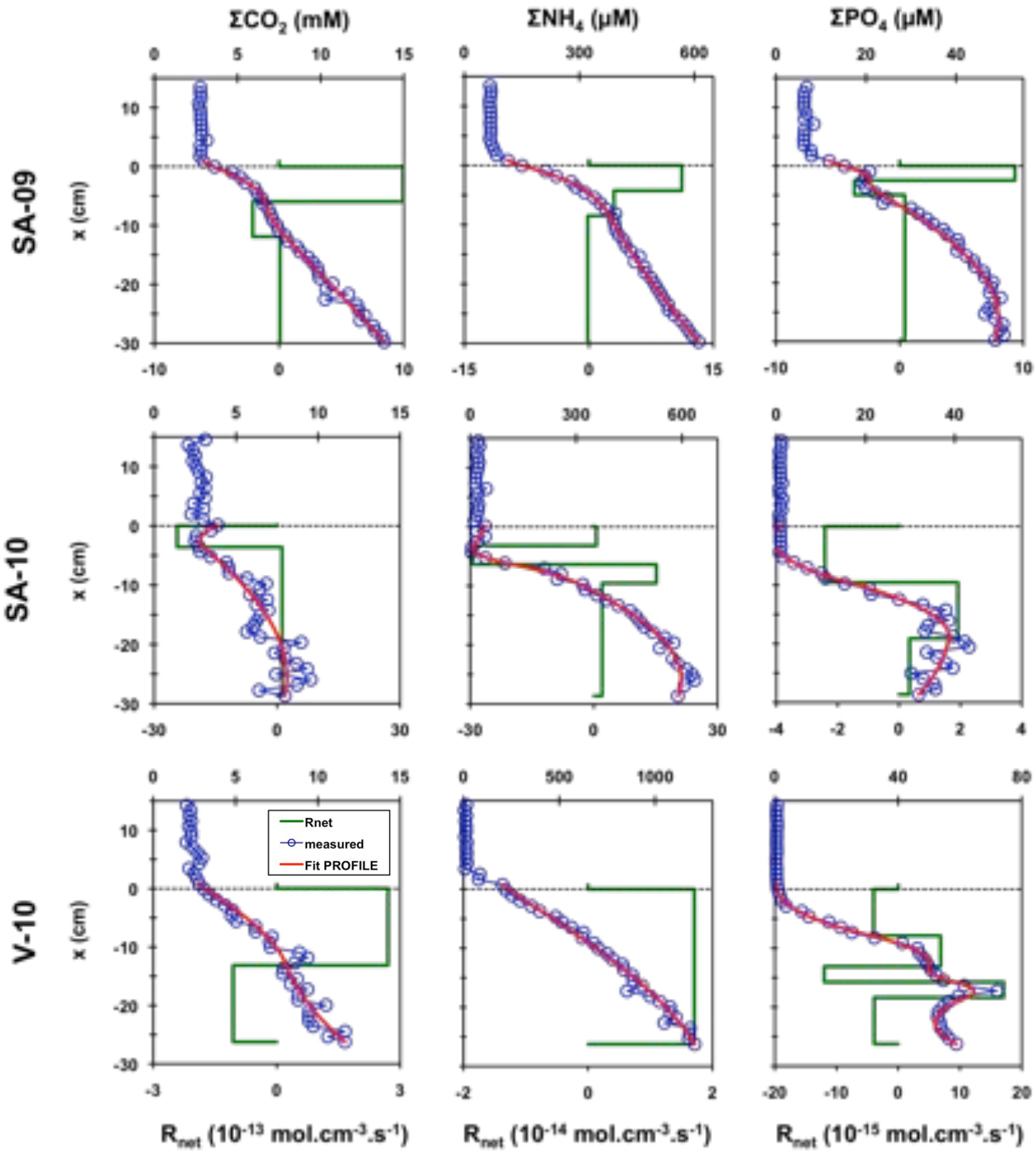


Figure 85: Profils de concentration de ΣCO_2, ΣNH_4, ΣPO_4 dans les peepers au niveau des sites SA-09, SA-10 et V-10. Le fit des valeurs expérimentales, les zones et les taux nets de réactions obtenus par modélisation inverse au moyen du code PROFILE sont aussi reportées. La ligne horizontale en pointillé représente l'interface eau/sédiment

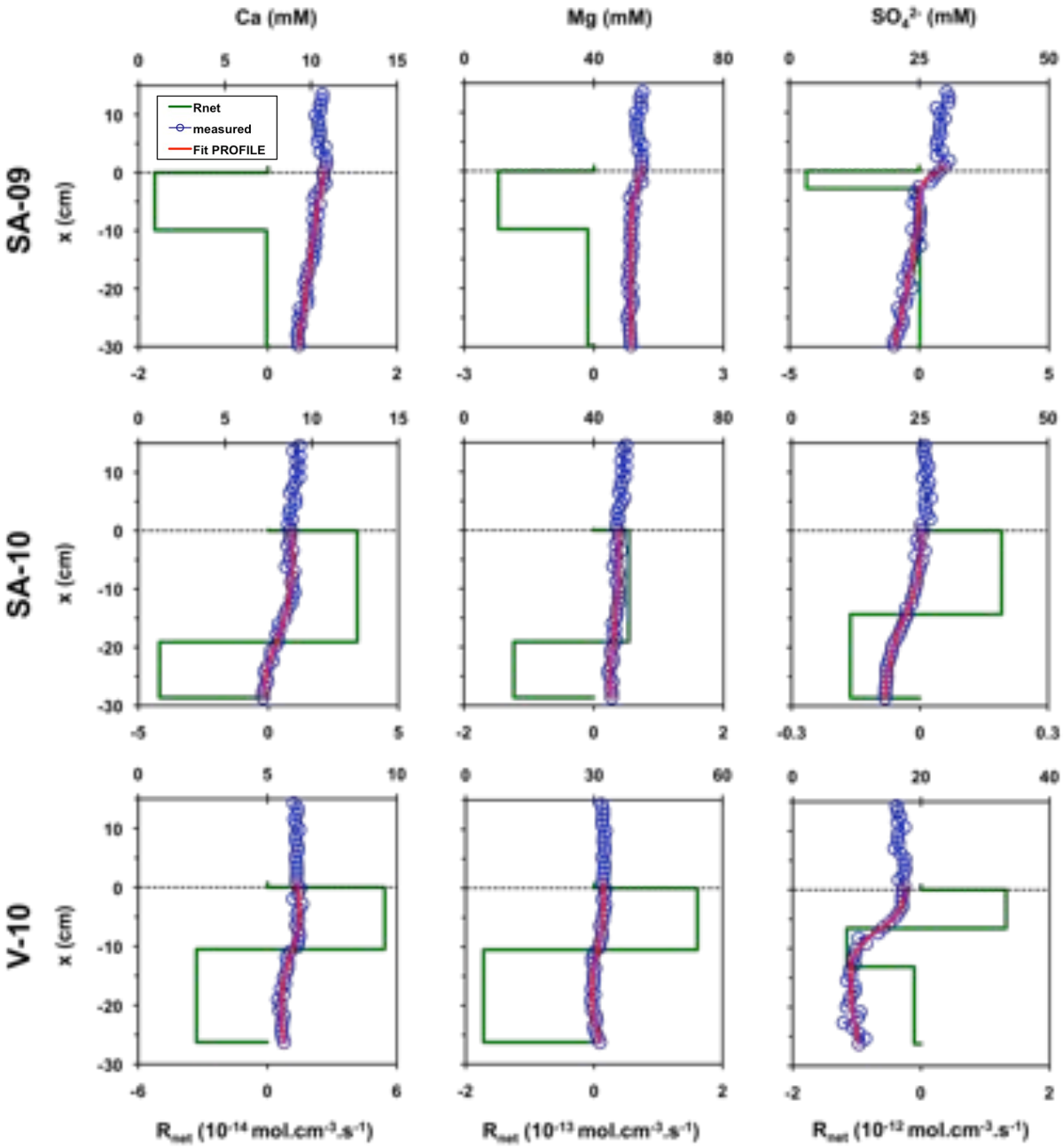


Figure 86: Profils de concentration de Ca, Mg et SO_4^{2-} corrigés des variations de salinité dans les peepers au niveau des sites SA-09, SA-10 et V-10. Le fit des valeurs expérimentales, les zones et les taux nets de réactions obtenus par modélisation inverse au moyen du code PROFILE sont aussi reportées

BIBLIOGRAPHIE

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1989. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environment Systems: Version 3.0. User's manual. Office of Research and Development, Washington DC.

Amirbahman, A., Reid, A.L., Haines, T.A., Kahl, J.S., Arnold, C.d., 2002. Association of Methylmercury with Dissolved Humic Acids. Environmental Science & Technology 36, 690-695.

Balistrieri, L.S., Murray, J.W., Paul, B., 1992. The Cycling of Iron and Manganese in the Water Column of Lake Sammamish, Washington. Limnology and Oceanography 37, 510-528.

Ball, J.W., Nordstrom, D.K., Jenne, E.A., 1980. Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2. A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters, in: WRI-78-116, U.r.N. (Ed.).

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

Bostick, B.C., Fendorf, S., Helz, G.R., 2002. Differential Adsorption of Molybdate and Tetrathiomolybdate on Pyrite (FeS2). Environmental Science & Technology 37, 285-291.

Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999. The stabilities of calcium arsenates at 23±1∞C. Journal of Hazardous Materials 69, 197-207.

Boudreau, B.P., 1997. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments, Berlin.

Chappaz, A., Gobeil, C., Tessier, A., 2008. Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 170-184.

Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A., 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 1238-1255.

Daskalakis, K.D., George R, H., 1993. The solubility of sphalerite (ZnS) in sulfidic solutions at 25∞C and 1 atm pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 4923-4931.

Daskalakis, K.D., Helz, G.R., 1992. Solubility of cadmium sulfide (greenockite) in sulfidic waters at 25.degree.C. Environmental Science & Technology 26, 2462-2468.

Davison, W., 1991. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. Aquatic Sciences - Research Across Boundaries 53, 309-329.

De Robertis, A., Foti, C., Patan√®, G., Sammartano, S., 1998. Hydrolysis of (CH3)Hg+ in Different Ionic Media:‚Äâ Salt Effects and Complex Formation. Journal of Chemical & Engineering Data 43, 957-960.

Dyrssen, D., 1985. Metal complex formation in sulphidic seawater. Marine Chemistry 15, 285-293.

Dyrssen, D., Kremling, K., 1990. Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters. Marine Chemistry 30, 193-204.

Erickson, B.E., Helz, G.R., 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters:: Stability and lability of thiomolybdates. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 1149-1158.

Essington, M.E., 1988. Estimation of the standard free energy of formation of metal arsenates, selenates, and selenites. Soil Science Society of America Journal 52, 1574-1579.

Essington, M.E., 1992. Formation of calcium and magnesium molybdate complexes in dilute aqueous solutions. Soil Science Society of America Journal 56, 1124-1127.

Feyte, S., Gobeil, C., Tessier, A., Cossa, D., 2011. Mercury dynamics in lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta In Press, Accepted Manuscript.

Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C., Cossa, D., 2010. In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. Applied Geochemistry 25, 984-995.

Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., Alfaro-De La Torre, M.C., 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 3531-3545.

Goulet, R.R., Holmes, J., Page, B., Poissant, L., Siciliano, S.D., Lean, D.R.S., Wang, F., Amyot, M., Tessier, A., 2007. Mercury transformations and fluxes in sediments of a riverine wetland. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 3393-3406.

Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughan, D.J., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 3631-3642.

Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. Applied Geochemistry 13, 213-233.

Jacobs, L., Emerson, S., 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. Earth and Planetary Science Letters 60, 237-252.

Jay, J.A., Morel, F.o.M.M., Hemond, H.F., 2000. Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides. Environmental Science & Technology 34, 2196-2200.

Loux, N., 2007. An assessment of thermodynamic reaction constants for simulating aqueous environmental monomethylmercury speciation. Chemical Speciation and Bioavailability 19, 193-206.

Luther, G.W., Rickard, D.T., Theberge, S., Olroyd, A., 1996. Determination of Metal (Bi)Sulfide Stability Constants of Mn2+, Fe2+, Co2+, Ni2+, Cu2+, and Zn2+ by Voltammetric Methods. Environmental Science & Technology 30, 671-679.

Martell, A.E., Smith, R.M., 2001. NIST Critically selected stability constants of metal complexes data base, in: 6, V. (Ed.). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R.J., 1998. NIST Critically selected stability constants of metal complexes data base, in: 46, N.S.R.D. (Ed.). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R.J., 2003. NIST Critically constants for metal complexes data base, in: 46, N.S.R.D. (Ed.). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

Merritt, K.A., Amirbahman, A., 2007. Mercury dynamics in sulfide-rich sediments: Geochemical influence on contaminant mobilization within the Penobscot River estuary, Maine, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 929-941.

NIST, 1993. NIST Critically selected stability constants of metal complexes data base, in: 46, N.S.R.D. (Ed.). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

Nordstrom, D.K., Archer, D.G., 2003. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry, in: Stollenwerk, A.H.W.a.K.G. (Ed.), Arsenic in Ground-water, Boston, pp. 2-25.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User Guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations., in: Investigations, U.S.G.S.W.-R. (Ed.), p. 312.

Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Sjoberg, S., Wanner, H., 2005. Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands Part 1: The Hg[2][+]- Cl[-], OH-, CO[3]2-, SO[4]2-, and PO[4]3- aqueous systems. Pure and applied chemistry 77, 739-800.

Rabenstein, D.L., Touranqueau, M.C., Evans, C.A., 1976. Proton magnetic resonance and Raman spectroscopic studies of methylmercury(II) complexes of inorganic anions. Canadian Journal of Chemistry 54, 2517-2525.

Schecher, M.E., McAvoy, D., 1998. MINEQL+. Environmental Research Software.

Schoonen, M.A.A., Barnes, H.L., 1988. An approximation of the second dissociation constant for H2S. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 649-654.

Shea, D., Helz, G.R., 1989. Solubility product constants of covellite and a poorly crystalline copper sulfide precipitate at 298 K. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 229-236.

Smith, R.M., Martell, A.E., 1977. Critical Stability Constants, in: Press, P. (Ed.), New York.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. Aquatic chemistry, New-York.

Taillefert, M., Lienemann, C.-P., Gaillard, J.-F., Perret, D., 2000. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 169-183.

Tipping, E., 2007. Modelling the interactions of Hg(II) and methylmercury with humic substances using WHAM/Model VI. Applied Geochemistry 22, 1624-1635.

Villegas, A., 2000. Solubilité du plomb dans les eaux anoxiques: Estimation du produit de solubilité de la galène et des constantes de formation des (bi)sulfures de plomb, INRS-Eau. Université du Québec, Québec.

Whiting, K.S., 1992. The thermodynamics and geochemistry of arsenic with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at Midwale, Utah, Colorado School of Mines, Colorado.

Wilkin, R., Wallschlager, D., Ford, R., 2003. Speciation of arsenic in sulfidic waters. Geochemical Transactions 4, 1.

Yagasaki, A., Andersson, I., Pettersson, L., 1987. Multicomponent polyanions. 41. Potentiometric and 31P NMR study of equilibria in the molybdophenylphophonate system in 0.6M Na(Cl) medium. Inorganic Chemistry 26, 3926-3933.

DYNAMIQUE ET BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE BERRE

Résumé : L'industrialisation de l'étang de Berre au cours du 20ème siècle s'est accompagnée d'importants rejets en éléments traces métalliques (ETM) qui ont été en partie accumulés dans les sédiments et sont aujourd'hui susceptibles d'être remobilisés vers la colonne d'eau ou d'être intégrés dans le réseau trophique et d'entrainer un risque écotoxicologique.
La reconstitution de l'évolution temporelle et spatiale de la contamination des sédiments montre que les niveaux de contaminations actuels des sédiments de surface sont les plus bas depuis plusieurs décennies en lien avec l'efficacité des réglementations sur les rejets industriels mises en place dans les années 1970. Ces niveaux sont faibles à modérés en surface mais de très fortes contaminations existent quelques centimètres sous la surface des sédiments.
Le rôle des oxy-hydroxydes de Fe ou de Mn et des sulfures dans le contrôle de la mobilité des ETM dans le sédiment et leurs flux à l'interface eau/sédiment a pu être démontré grâce à la modélisation du transport et des réactions des composés chimiques et des ETM dans les eaux interstitielles, de leurs profils de concentrations dans la fraction réactive de la phase particulaire et d'expérimentations en conditions contrôlées au laboratoire. L'oxygénation de la colonne d'eau constitue le principal paramètre influençant cette mobilité et ces flux, et l'influence d'une réoxygénation des fonds dans le Grand Etang est discutée.
Enfin, la biodisponibilité des ETM et le risque écotoxicologique qu'ils peuvent constituer pour un organisme benthique cible, le polychète *Nereis succinea*, ont été évalués par l'estimation des fractions potentiellement biodisponibles dans les sédiments (extractions chimiques et Diffusive Gradient in Thin-films), par la mesure des concentrations bioaccumulées et par l'utilisation de biomarqueurs de défense (métallothionéines) et de dommages (tests de génotoxicité). Certains ETM qui sont fortement bioaccumulés représentent un risque potentiel et pourraient être impliqués dans la dégradation de la macrofaune benthique.

Mots-clés : éléments traces métalliques ; étang de Berre ; sédiments ; contamination ; diagénèse précoce ; flux benthiques ; anoxie ; biodisponibilité ; écotoxicité ; *Nereis succinea*.

FATE AND BIOAVAILABILITY OF TRACE METALS IN THE SEDIMENT OF THE BERRE LAGOON

Abstract: The industrialization of the Berre lagoon in the 20th century was accompanied by large inputs of trace metals, which were partially accumulated in sediments and are now expected to be remobilized to the water column or be incorporated into the food chain and cause an ecotoxicological risk.
The reconstruction of the temporal and spatial trends of sediment contamination shows that current levels of contamination of surface sediments have been the lowest for three decades in agreement with the effectiveness of regulations on industrial releases set up in the 1970s. These levels are low to moderate in surface but very high contamination exist a few centimeters below the sediment surface.
The role of Fe and Mn oxy-hydroxides and sulfides in controlling the mobility of ETM in the sediment and fluxes at the water/sediment interface has been demonstrated through the modeling of transport and reactions of chemical compounds and trace metals in the pore waters, their concentration profiles in the reactive fraction of the particulate phase and experiments under controlled laboratory conditions. The oxygenation of the water column is the main parameter influencing the mobility and fluxes and the influence of reoxygenation of bottom water column in the Grand Etang is discussed.
Finally, the bioavailability of trace metals and adverse effects they may constitute for a target benthic organism, the polychaete Nereis succinea, were evaluated by estimating the potentially bioavailable fraction in sediments (chemical extractions and Diffusive Gradient in Thin-films), by measuring bioaccumulated concentrations and by the use of biomarkers (metallothioneins and genotoxicity assays). Some highly bioaccumulated trace metals pose a potential risk and might be involved in the degradation of the benthic macrofauna.

Keywords: trace metals; Berre lagoon; sediment; contamination; early diagenesis; benthic fluxes; anoxia; bioavailability; ecotoxicity; *Nereis succinea*.

Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement, UMR 6635 Université Aix-Marseille III - CNRS, Europôle Méditerranéen de l'Arbois BP 80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France.