

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DE MONTPELLIER (MONTPELLIER II)
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

Spécialité :

Physiologie, Biologie des Organismes et des Populations
Biologie des Populations et Ecosystèmes

SELS NUTRITIFS ET MICROPOLLUANTS METALLIQUES DANS UN ECOSYSTEME LAGUNAIRE : L'ETANG DE THAU

PENA Geneviève

Ingénieur Sciences et Techniques de l'Eau
DEA National d'Hydrologie

Soutenue le 19 décembre 1989

JURY:	Messieurs	M. AMANIEU	Professeur	Président
		J. BONTOUX	Professeur	Assesseurs
		A. ARNOUX	Professeur	"
	Mesdames	B. PICOT	Maître de conférences	"
		C. CASELLAS	Maître de conférences	"
	Monsieur	J.C. BRUN	Chargé d'études SRAE	Invité

SEDIMENTS ET METAUX LOURDS

Introduction	74
1 - Mise au point d'une méthodologie d'analyse des métaux dans les sédiments de l'étang de Thau	78
1 - 1 - Etude des éléments métalliques dans les sédiments - Rappels bibliographiques	78
1 - 1 - 1 - Méthodes de prélèvement	78
1 - 1 - 2 - Conditionnement et conservation des échantillons	79
1 - 1 - 3 - Préparation des échantillons pour les dosages chimiques	79
1 - 2 - Choix de la méthode de séchage	82
1 - 3 - Choix d'une méthode d'attaque	83
1 - 4 - Evaluation d'une stratégie d'échantillonnage	86
1 - 5 - Méthodologie adoptée	91
2 - Etude de la micropollution minérale de l'étang de Thau	97
2 - 1 - Caractéristique minéralogique et physique des sédiments	97
2 - 1 - 1 - Texture des sédiments	97
2 - 1 - 2 - Analyse minéralogique	97
2 - 1 - 3 - Analyse granulométrique	100
2 - 1 - 4 - Discussion	102
2 - 2 - Caractéristique chimique des sédiments	105
2 - 2 - 1 - Matière organique et nutriments	105
2 - 2 - 2 - Eléments minéraux	107
2 - 3 - Répartition spatiale des éléments minéraux au sein de l'étang de Thau	107
2 - 4 - Relation entre les différents paramètres physiques et chimiques	116
2 - 4 - 1 - Corrélations entre les éléments minéraux et la granulométrie	116
2 - 4 - 2 - Corrélations entre les éléments minéraux, la matière organique et les nutriments	116
2 - 5 - Analyse en composantes principales	118
2 - 6 - Conclusion	123
3 - Distribution des éléments minéraux dans une carotte de sédiment de l'étang de Thau	124
Conclusion	131
 CONCLUSION GENERALE	 133
 BIBLIOGRAPHIE	 136
ANNEXES	
LISTES DES TABLEAUX ET DES FIGURES	

LES SELS NUTRITIFS

INTRODUCTION

Dans la hiérarchie des processus biologiques, le compartiment sels minéraux constitue l'échelon inférieur. Ainsi, l'étude des nutriments contribuera au fonctionnement des compartiments biologiques hiérarchiquement supérieurs et donc à la compréhension de la dynamique du système lagunaire.

Les lagunes occupent 13% de la zone côtière mondiale. Les écosystèmes qu'elles abritent, comptent parmi les plus productifs de la biosphère. Les sels nutritifs, premier maillon de la chaîne trophique, contribuent à cette fertilité. Nixon (1982), dans une synthèse bibliographique sur les lagunes dans le monde, note une très grande diversité dans la géomorphologie, l'hydrologie et la biologie qui ont déterminé le développement des écosystèmes lagunaires.

Les sels nutritifs des lagunes proviennent de sources multiples; dans de rares cas, l'une d'elle est identifiée comme la principale.

La première source d'apport provient de l'océan, lorsque la lagune est largement ouverte sur celui-ci et qu'en outre, les apports continentaux sont limités. C'est le cas dans la région d'estuaire rural de la lagune Ebrié (Côte d'Ivoire) en saison d'étiage (Dufour & Lemasson, 1985), des lagunes de Diana (Vaulot & Frisoni, 1986) et de Salses-Leucate (Boutière *et al*, 1982) du midi méditerranéen français. La salinité de ces lagunes est proche de celle de l'océan. Malgré l'absence d'apports continentaux, de telles lagunes peuvent contenir des concentrations en éléments nutritifs supérieures à celles de l'océan dont elles sont tributaires. Ce phénomène s'interprète par l'évaporation qui concentre les sels, l'entrée d'organismes marins, leur piégeage, mort et décomposition et la rétention de sels nutritifs lors des précipitations occasionnelles.

La source d'apport peut provenir de l'étendue importante du bassin versant autour de la lagune. Lorsque en outre, l'ouverture sur l'océan est étroite et (ou) périodiquement obturée, les eaux continentales sont les principales sources de nutriments. C'est le cas des régions continentales de la lagune Ebrié (Côte d'Ivoire), des lagunes de Mauguio et Biguglia en France (Vaulot & Frisoni, 1986). Ces apports continentaux peuvent aussi parvenir à la lagune sous forme plus diffuse par les eaux de ruissellement quand la surface du bassin est limitée.

Une fraction croissante des éléments nutritifs des lagunes provient de l'activité humaine ou rurale, domestique, agricole ou industrielle. La population sur les rives des lagunes, plus importante en période estivale sur le littoral méditerranéen, est responsable d'augmentation en azote ammoniacal, azote organique dissous et tout particulièrement en phosphore. Le lessivage de terrain vinicole, principale activité agricole de la région, entraîne en automne des apports en azote nitrique (Vaulot & Frisoni, 1986).

Les sels nutritifs de certaines lagunes ont pour origine les précipitations directes. Ces dernières ont souvent un effet de dilution mais dans certains cas, elles peuvent contenir suffisamment d'azote et de phosphore pour n'être pas négligeables dans les bilans (Lemasson & Pages, 1982).

Une source d'eau et donc aussi de sels nutritifs rarement appréciée, est constituée par les apports subaquatiques.

Enfin, la minéralisation des matières organiques est une source permanente d'éléments nutritifs ainsi que le relargage à partir des sédiments qui jouent un rôle essentiel dans les milieux lagunaires peu profonds. En période estivale, les sédiments sont la source principale d'azote ammoniacal des systèmes marins côtiers (Nixon & Lee, 1981). Ce relargage d'azote ammoniacal mais aussi de phosphore est dû à des facteurs biotiques et abiotiques tels que l'activité biologique du benthos (Nowicki & Nixon, 1985), l'activité microbienne en milieu anoxique avec formation de méthane, ces bulles de gaz entraînant les sels dissous vers la colonne d'eau (Klump & Martens, 1981), les phénomènes chimiques d'adsorption - désorption ainsi que des processus de complexation (Peterson *et al*, 1985).

La complexité dans les sources d'apports en sels nutritifs est à l'origine de la variabilité spatio-temporelle de ces derniers dans les écosystèmes lagunaires. Toutefois, dans le cas le plus fréquent où le régime nutritif dépend du ruissellement sur le bassin versant, le rythme saisonnier des apports est en phase avec les précipitations, avec un apport supérieur en début de saison humide lorsque les premières pluies lessivent les terrains agricoles ou naturels enrichis lors de la saison sèche précédente (Dufour & Lemasson, 1985). Des études sur diverses lagunes tempérées ont montré un cycle annuel des phosphates relativement semblable avec des variabilités annuelles assez faibles et un maximum en été. La vitesse de minéralisation de la matière organique au niveau de l'interface eau-sédiment ou eau-matière en suspension, s'accroît avec la température, ce qui est probablement à l'origine du maximum de phosphates en période estivale (Nixon, 1982). Par contre, il existe une grande variabilité des concentrations en azote minéral dans les lagunes. En période d'activité photosynthétique, au printemps et en été pour les écosystèmes tempérés, l'adsorption simultanée des diverses formes ioniques azotées par les végétaux marins est prédominante. Une accumulation transitoire des formes intermédiaires d'azote telles que l'azote ammoniacal, existe en période estivale et automnale, elle résulte de l'excrétion animale et de la biodégradation des matières organiques particulaires synthétisées pendant la période productive. Enfin, en période automnale et hivernale, le stock d'azote minéral dépend directement des précipitations et donc des apports continentaux riches en nutriments dissous (Delmas & Tréguer, 1983).

Les éléments nutritifs présentent donc des variabilités spatiales et temporelles bien différentes. De ce fait, sous certaines conditions, l'un d'entre eux peut devenir facteur limitant de la production primaire. Dans certaines lagunes telles la lagune de Venise (Sfriso *et al*, 1988) ou les lagunes californiennes (Gilmartin & Revelante, 1978), l'azote est l'élément susceptible de contrôler la biomasse phytoplanctonique comme dans les océans (Hecky & Kilham, 1988). Dans d'autres lagunes telles les lagunes Vénézuéliennes (Okuda, 1981) ou les estuaires côtiers (Myers & Iverson, 1981), c'est le phosphore qui pourrait être facteur limitant comme dans les eaux douces (Hecky & Kilham, 1988). Dufour *et al* (1981) montre dans la lagune Ebrié (Côte d'Ivoire) que l'azote est l'élément limitant principalement en région estuarienne tandis que le phosphore est plus limitant en région continentale.

Dans les écosystèmes lagunaires, les sels nutritifs présentent une très grande diversité dans leur distribution. La consommation de nutriments par la biomasse sestonique et les fluctuations des apports externes et internes à la lagune en sont les principales causes.

Au sein du programme ECOTHAU, l'étude des sels nutritifs tient compte de leurs variabilités spatiale et temporelle. Deux logiques d'échantillonnage ont été mise en oeuvre: un pré-échantillonnage spatial portant sur soixante trois stations à prélever, un pré-échantillonnage temporel basé sur trois stations selon des rythmes mensuel, journalier et horaire.

A travers ces deux protocoles d'analyse: espace et temps, le travail réalisé ici vise un double objectif: déterminer les principaux facteurs responsables de la dynamique des sels nutritifs au sein de l'étang de Thau et définir les échelles d'observation adéquates permettant d'échantillonner correctement les variables étudiées.



1 - METHODES DE DOSAGE ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

1 - 1 - Rappels bibliographiques : Dosage des éléments nutritifs minéraux dissous en milieu marin

Dosage de l'azote nitrique

L'ion nitrate est la forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Ne possédant pas de facultés de complexation et d'absorption, il est nécessaire pour déterminer les nitrates de les réduire en nitrites qui eux-mêmes seront complexés pour former une coloration, selon la méthode de Bendscheider et Robinson (1952).

Cette étape de réduction a suscité de nombreuses recherches afin d'obtenir le meilleur rendement possible. L'utilisation de composés organiques tels que la strychnine par Harvey en 1932, d'hydrazine en présence d'ions cuivre catalyseurs par Henriksen (1965) et de poussière de zinc en présence d'ions manganèse par Chow et Johnstone (1962), a entraîné un manque de reproductibilité de la méthode de réduction pour les concentrations faibles en nitrates.

Morris et Riley (1963) ont réalisé la réduction des ions nitrates en ions nitrites en mélangeant l'eau de mer avec des métaux sous forme de limaille. Le meilleur résultat fut obtenu avec du cadmium traité par une solution de chlorure mercurique.

Enfin, Wood, Armstrong et Richards (1967) ont remplacé le mercure par le cuivre. La limite de détection de la méthode est de $0.05\mu\text{mol.l}^{-1}$ de NO_3^- .

Nydhal (1976) a optimisé cette réduction en jouant sur le potentiel oxydo-réducteur, le pH, la nature du cadmium (granulés ou limailles), la température de la colonne de cadmium et le temps de contact échantillon d'eau-cadmium.

La détermination des nitrites adaptée à l'eau de mer par Bendscheider et Robinson se base sur la réaction de Griess. Les ions nitrites forment un diazoïde avec la sulfamilamide en milieu fortement acide (pH=2) puis le diazoïque est couplé avec le N-Naphtyléthylénediamine pour former le composé colorant. Le colorant amino-azoïque de couleur rose absorbe à la longueur d'onde de 543nm. La limite de détection de la méthode est de l'ordre de $0.01\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Dosage de l'azote ammoniacal

La méthode de dosage dite "au bleu d'indophénol" est basée sur la réaction de Berthelot en 1859. L'ion ammonium forme une monochloramine avec l'hypochlorite en milieu légèrement basique, puis la chloramine réagit avec le phénol pour former le bleu d'indophénol absorbant à la longueur d'onde de 630nm. Cette réaction est catalysée par le nitroprussiate de sodium.

Cette méthode a été appliquée aux analyses d'eau de mer par Solorzano (1969), la précipitation des ions alcalino-terreux de l'eau de mer est évitée par complexation à l'aide de citrate de sodium. La limite de détection de la méthode est de l'ordre de $0.05\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Dosage du phosphore minéral dissous

Dans l'eau de mer, les orthophosphates sont essentiellement présents sous forme de PO_4^{3-} (10%), HPO_4^{2-} (90%) et de H_2PO_4^- (<1%). La méthode de dosage du phosphore minéral dissous a été décrite par Murphy et Riley (1962). De nombreux auteurs l'ont ensuite expérimentée et elle est celle qui aujourd'hui est la plus employée. Le molybdate d'ammonium réagit en milieu acide en présence d'antimoine trivalent, avec les orthophosphates pour former un hétéropolyanion. Ce complexe phosphomolybdique est ensuite réduit par l'acide ascorbique. Cette forme réduite, colorée en bleu, a un maximum d'absorbance à 885nm.

Strickland et Parsons (1972) décrivent une méthode adaptée aux faibles teneurs en orthophosphates. Le principe est le même que celui de la méthode au molybdate d'ammonium mais avec concentration du complexe par extraction à l'isobutanol. Cette méthode mesure des teneurs en phosphates comprises entre 0.006 et 0.3 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Tréguer et Lecorre (1975) ont mis en oeuvre des conditions différentes afin d'adapter la méthode de Murphy et Riley à l'utilisation de l'autoanalyseur II Technicon^R. Ce système automatique permet de doser de 0.02 à 3 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

1 - 2 - Choix d'une procédure de dosage

Les méthodes choisies pour l'analyse des échantillons sont celles décrites par Strickland et Parsons (1972) puis reprises par Aminot et Chaussepied (1983) dans leur manuel des analyses chimiques en milieu marin: l'azote ammoniacal selon Solorzano (1969), les nitrates selon Wood, Armstrong et Richards (1967) modifiées par Nydhal (1976) et les phosphates selon Murphy et Riley (1962). Un travail réalisé par Canovas (1987) a permis de choisir pour chacun des sels nutritifs étudiés, l'usage d'une méthode de dosage manuelle ou automatique.

Pour les nitrates, la procédure automatique sur l'autoanalyseur II Technicon^R (Tréguer & Lecorre, 1975) donne des résultats satisfaisants avec un étalonnage en eau salée et une limite de détection de 0.1 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Pour l'azote ammoniacal, la procédure manuelle est imposée par les problèmes de contamination éventuelle lors de la conservation et du dosage automatique des échantillons. La limite de détection est de 0.01 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

Pour les phosphates, la procédure automatique sur l'autoanalyseur II Technicon^R (Tréguer & Lecorre, 1975) est la plus adaptée à nos échantillons. La limite de détection est de 0.05 $\mu\text{mol.l}^{-1}$.

1 - 3 - Flaconnage

Deux types de flaconnage sont utilisés, un flacon en polyéthylène de 500 ml lavé à l'acide chlorhydrique et rincé à l'eau distillée et un flacon en polyéthylène de 100ml réservé exclusivement au dosage de l'ion ammonium.

Ce flacon est rempli jusqu'au moment du prélèvement d'une "réaction à blanc" (solution d'eau bidistillée + réactifs) afin de visualiser une éventuelle contamination du flacon.

1 - 4 - Prélèvement et prétraitement des échantillons

Le prélèvement de l'eau à analyser est réalisé à l'aide d'une bouteille NISKIN.

Le remplissage des flacons se fait, avec précaution après rinçage de chacun d'eux à l'eau de mer. Le flacon réservé au dosage de l'ion ammonium est vidé, rincé plusieurs fois; l'ajout des réactifs (solution de phénolnitroprussiate et solution alcaline d'hypochlorite) se fait immédiatement après le prélèvement, sur le bateau à l'aide de distributeurs automatiques.

Les flacons sont conservés jusqu'au laboratoire dans des glacières maintenues à une température de 4°C.

Au laboratoire, le dosage par méthode manuelle de l'ion ammonium est réalisé : l'échantillon est conservé à l'obscurité et analysé après 24 heures. L'échantillon, réservé aux dosages des nitrates et phosphates, est filtré sur membrane Watman GF/F en fibre de verre de maille 0.45µm afin d'éliminer les interférences provoquées par les phénomènes d'adsorption et désorption sur la surface des particules en suspension. Ces échantillons sont ensuite congelés. Leur dosage ultérieur se fera automatiquement sur la chaîne analytique du technicien.

1 - 5 - Evaluation d'une stratégie d'échantillonnage

D'une façon préliminaire au programme Ecothau proprement dit, l'évaluation de l'importance relative des différentes sources de variabilité au niveau de l'échantillon (station et profondeur) et au niveau de la méthode d'analyse (prélèvement et mesure) a permis d'optimiser l'échantillonnage des sels nutritifs et de vérifier la fiabilité des méthodes utilisées.

A partir d'échantillons d'eau provenant de différents niveaux d'observation de l'étang, l'étude simultanée des différentes sources de variabilité, imbriquées hiérarchiquement l'une dans l'autre, passe par une analyse de variance hiérarchisée (Sokal & Rohlf, 1981).

Le premier schéma retenu (Tableau 1) est composé de 3 stations localisées dans la lagune: la station 16 en zone conchylicole, la station 27 dans le Grand Etang en zone non exploitée et la station 35 en bordure de l'étang, proche du rejet des effluents de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze (Figure 2): premier niveau de variabilité = variabilité inter-stations. Trois prélèvements espacés d'environ un mètre, sont réalisés en surface pour chaque station: deuxième niveau de variabilité = variabilité inter-prélèvements. Trois mesures sont effectuées par prélèvements: troisième niveau de variabilité = variabilité inter-mesures. Ces mesures sont réalisées manuellement pour l'ion ammonium et automatiquement par la chaîne analytique du technicien pour les nitrates et les phosphates .

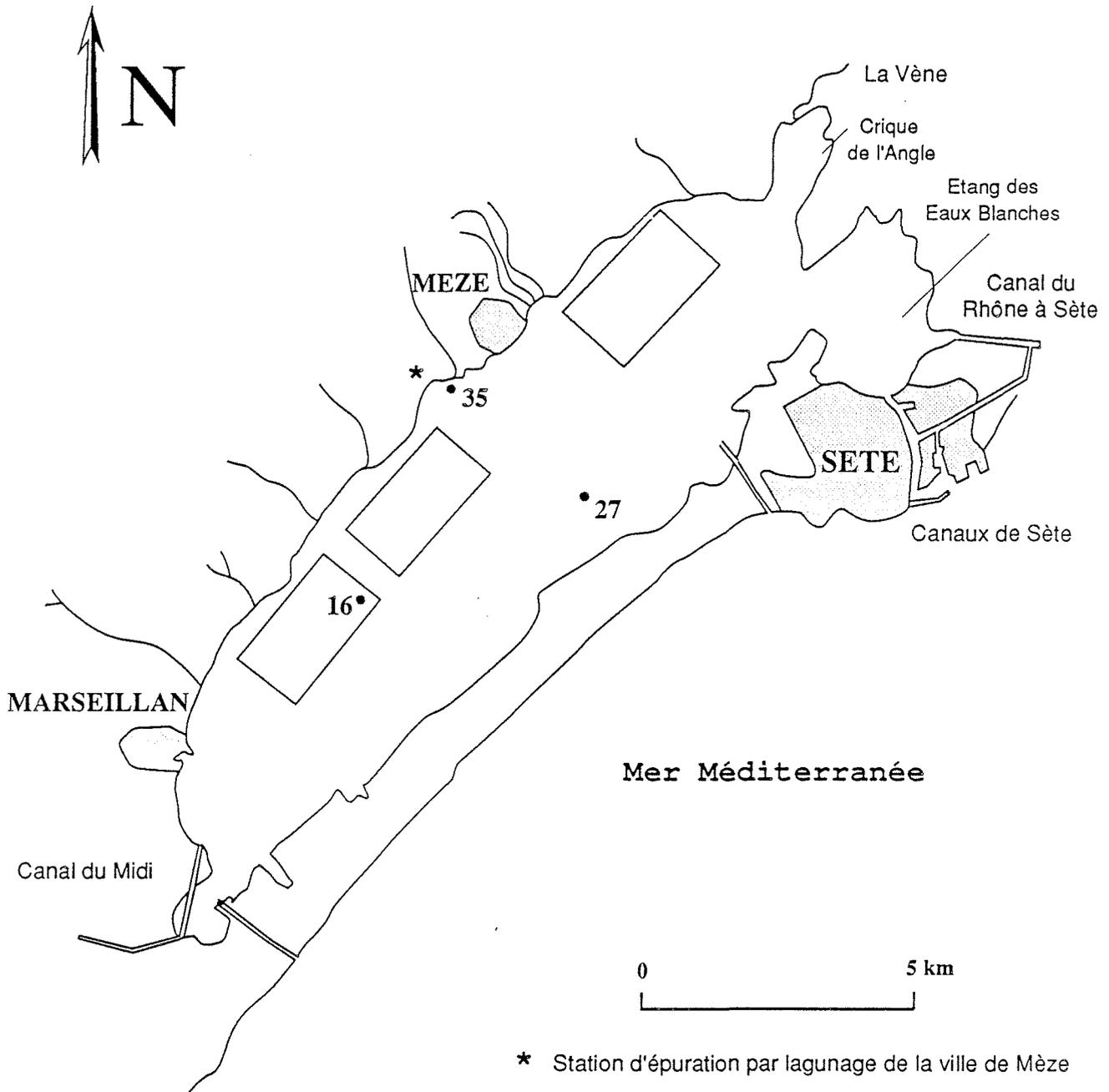


Figure 2 - Localisation des 3 stations échantillonnées lors de l'analyse de variance hiérarchisée.

Le deuxième schéma retenu (Tableau 2) est réalisé sur deux stations (16 et 27), il prend en compte trois profondeurs (50 cm en dessous de la surface : S, Intermédiaire à 2 mètres en dessous de la surface : I, 1 mètre au dessus du fond : F): variabilité inter-profondeurs, trois prélèvements par profondeur : variabilité inter-prélèvements et trois mesures par prélèvement: variabilité inter-mesures.

ECHELLE D'OBSERVATION

NIVEAU D'OBSERVATION	ETANG	STATIONS	PRELEVEMENTS
SOURCE DE VARIABILITE	Inter-stations	Inter-prélèvements	Inter-mesures
NOMBRE DE REPETITIONS	3 stations	3 prélèvements par station	3 mesures par prélèvement
STRUCTURE DU SCHEMA D'ECHANTILLONNAGE	16 ----- 27 35	16-1 16-2 16-3 -----	16-3-1 16-3-2 16-3-3

Tableau 1 - Premier schéma de l'analyse de variance hiérarchisée.

ECHELLE D'OBSERVATION

NIVEAU D'OBSERVATION	STATIONS	PROFONDEURS	PRELEVEMENTS
SOURCE DE VARIABILITE	Inter-profondeurs	Inter-prélèvements	Inter-mesures
NOMBRE DE REPETITIONS	3 profondeurs par station	3 prélèvements par profondeur	3 mesures par prélèvement
STRUCTURE DU SCHEMA D'ECHANTILLONNAGE	16 S ----- 16 I 16 F 27 S 27 I 27 F	16-S-1 16-S-2 16-S-3 -----	16-S-3-1 16-S-3-2 16-S-3-3

Tableau 2 - Deuxième schéma de l'analyse de variance hiérarchisée.

SOURCE DE VARIATION	DDL	SCE	F	COMPOSANTE DE LA VARIANCE (%)
1^{er} SCHEMA				
Station	2	2.66	49.84**	93.5
Prélèvement	6	0.16	15.63**	5.4
Mesure	18	0.03		1.1
2^{ème} SCHEMA				
STATION 16				
Profondeur	2	0.26	1.08 NS	2.7
Prélèvement	6	0.73	24.23**	86.2
Mesure	18	0.09		11.1
STATION 27				
Profondeur	2	0.01	0.18 NS	0.0
Prélèvement	6	0.17	6.40**	64.3
Mesure	18	0.08		35.7

Tableau 3 - Résultats de l'analyse de variance hiérarchisée pour l'ion ammonium (Canovas, 1986)
DDL - degrés de liberté, SCE - somme des carrés des écarts, F - test de Fischer, ** différence significative au seuil de 5%, NS - différence non significative au seuil de 5%.

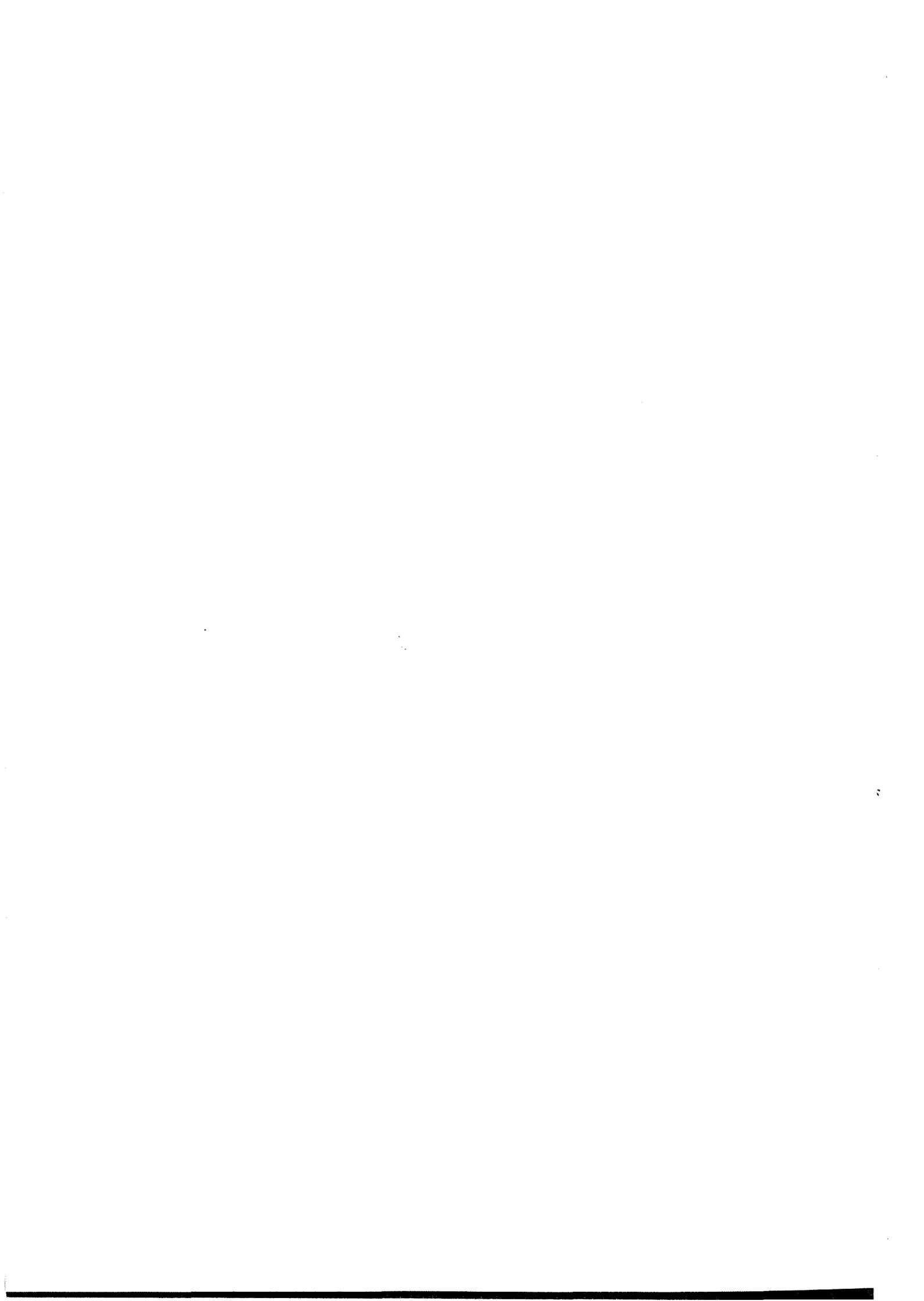
SOURCE DE VARIATION	DDL	SCE	F	COMPOSANTE DE LA VARIANCE (%)
1^{er} SCHEMA				
Station	2	0.05	3.22NS	40.5
Prélèvement	6	0.05	14.13**	50.5
Mesure	18	8.2 10 ⁻³		9
2^{ème} SCHEMA				
STATION 16				
Profondeur	2	0.06	0.86 NS	0
Prélèvement	6	0.17	42.18**	93.2
Mesure	18	0.01		6.8
STATION 27				
Profondeur	2	0.04	2.23NS	28.1
Prélèvement	6	0.05	37.08**	66.4
Mesure	18	4.7 10 ⁻³		5.5

Tableau 4 - Résultats de l'analyse de variance hiérarchisée pour les phosphates (Canovas, 1986)
DDL - degrés de liberté, SCE - somme des carrés des écarts, F - test de Fischer, ** différence significative au seuil de 5%, NS - différence non significative au seuil de 5%.

Les résultats de cette analyse de variance, en ce qui concerne l'étude de l'ion ammonium et des phosphates, sont reportés dans les tableaux 3 et 4. Une contamination dans le dosage des nitrates a entraîné un fort pourcentage de la variance totale expliquée par le troisième niveau de variabilité: inter-mesures masquant ainsi l'action des autres sources de variation, les résultats ne seront pas présentés ici. L'utilisation de flacons neufs lavés à l'acide chlorhydrique s'est donc avérée nécessaire et les échantillons suivants, dosés par la chaîne analytique du technicon, ont donné des résultats fort reproductibles confortant ainsi la fiabilité de la méthode de dosage choisie.

Le niveau supérieur présente la variance la plus élevée. La variabilité inter-profondeurs est quasiment nulle. La variabilité inter-prélèvements représente une proportion significative de la variance totale pour l'ion ammonium (60 à 80%) et pour les phosphates (50%), ceci malgré les précautions prises lors du flaconnage de ces deux éléments. Il est à noter que, pour l'ion ammonium, le coefficient de variation dû au prélèvement, à la profondeur et à la mesure n'est que de 10%. Au niveau de $1\mu\text{mol/l}$ d'ion ammonium, concentration généralement mesurée sur les eaux de l'étang, la précision mesurée est de $\pm 0.1\mu\text{mol/l}$. Pour les phosphates, la part de variation due au prélèvement, à la profondeur et à la mesure atteint 30%. Les calculs réalisés ont été élaborés à partir d'échantillons pauvres en phosphates à cette période de prélèvements. Les concentrations mesurées de l'ordre de $0.1\mu\text{mol/l}$ représentent les teneurs les plus faibles observées dans les eaux de l'étang et sont à l'origine de cette forte variation mesurée. La variabilité inter-mesures est faible, de l'ordre de 1% de la variance totale pour l'ion ammonium (méthode manuelle) et de 9% pour les phosphates (méthode automatique).

A partir de cette analyse de variance, une stratégie d'échantillonnage peut être définie. Il conviendra donc de multiplier le nombre de stations (au nombre de 63 lors des campagnes spatiales du pré-échantillonnage du programme Ecothau), de réaliser plusieurs prélèvements par station et d'augmenter les précautions à prendre lors du flaconnage, d'échantillonner à une seule profondeur puisque cette dernière n'est pas une source de variabilité (seule la surface sera échantillonnée lors des campagnes spatiales du pré-échantillonnage du programme Ecothau). Enfin, la faible variabilité inter-mesures souligne la bonne fiabilité des méthodes de dosage utilisées.



2 - ETUDE DE LA VARIABILITE SPATIALE DES SELS NUTRITIFS AU SEIN DE L'ETANG DE THAU

Les variables de l'environnement possèdent une structure spatiale, celle-ci est la résultante d'un ou de plusieurs processus de propagation et de diffusion au cours du temps, ainsi que des interactions entre les facteurs biotiques et abiotiques dans un secteur donné. La structure spatiale reflète donc la réponse du phénomène naturel aux différents processus auxquels celui-ci est confronté au cours du temps (Sokal, 1979).

L'analyse spatiale consiste donc à mettre en évidence une certaine organisation de l'espace, à révéler l'existence d'un certain degré de dépendance des valeurs d'une variable et à définir sa zone d'influence dans l'espace. Cette analyse constitue une approche géographique aux renseignements écologiques contenus dans les données récoltées sur le terrain (Fortin, 1985). Elle a pour but d'effectuer une analyse descriptive du phénomène naturel en déterminant et en décrivant son type d'organisation, de répartition spatiale. A partir d'échantillonnage fragmentaire, elle tente de reconstituer une représentation la plus précise et la plus fidèle de la réalité et d'établir des zones ou des régions homogènes, l'explication des répartitions obtenues et la mise en évidence des processus qui les ont générées constituent l'étape ultime de l'analyse.

La description, l'interpolation et l'interprétation des distributions spatiales sont réalisées à l'aide de diverses méthodes statistiques. Chaque méthode utilisée permet de connaître une certaine facette de la réalité. Il est donc nécessaire d'employer un ensemble de méthodes afin de mieux cerner le comportement de la variable étudiée.

De plus, la composante spatiale joue un rôle important dans le choix du type d'échantillonnage, dans celui de l'échelle d'observation ainsi que dans celui du nombre de données à prélever.

Dans un premier temps, l'étude des divers sels nutritifs a pour but de décrire leurs répartitions spatiales au sein de l'étang et de rechercher les facteurs qui les induisent et les expliquent.

Dans un deuxième temps, l'objectif de ce travail sera de mettre en évidence l'hétérogénéité spatiale présente au sein de la lagune. La définition d'une structure spatiale pour chacun des éléments au cours d'un cycle annuel servira à la mise en évidence de groupes de points de prélèvement évoluant de façon similaire et de sites à comportements particuliers.

Dans un troisième temps, l'ensemble des résultats obtenus permettra de définir l'échelle spatiale d'observations adéquates nécessaire à l'établissement des pré-modèles de la phase d'échantillonnage du programme Ecothau.

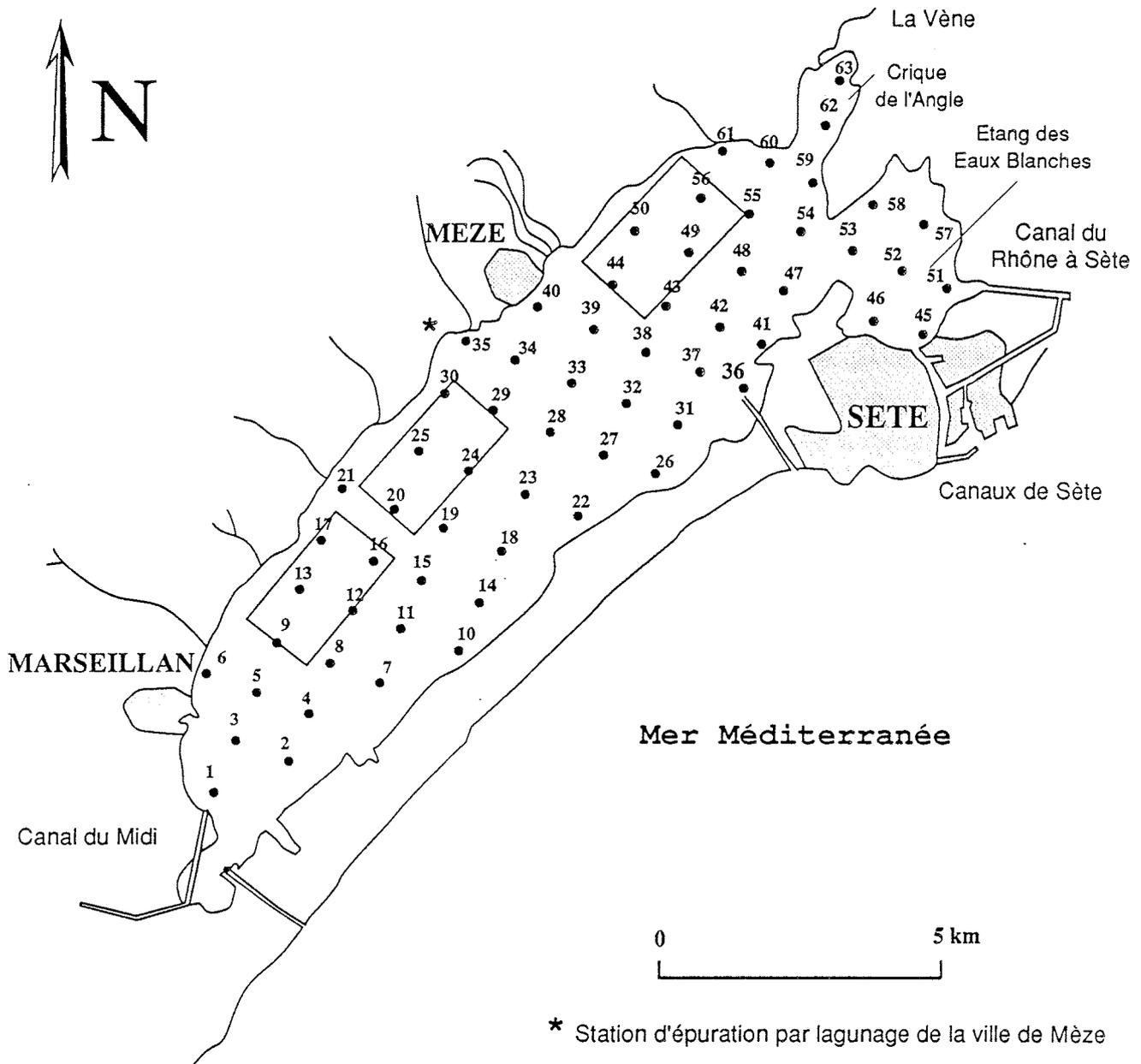


Figure 3 - Localisation des soixante trois stations de prélèvement de la phase de pré-échantillonnage

2 - 1 - Stratégie d'échantillonnage

Un plan d'échantillonnage systématique, de maillage carré de un kilomètre de côté a été retenu (Amanieu *et al*, 1989). Il implique l'étude de 63 stations sur l'ensemble de l'étang (Figure 3). Ainsi, chacune des zones ou des particularités de la lagune (Crique de l'Angle, Conque de Mèze, parcs conchylicoles...) est échantillonnée proportionnellement à sa superficie.

L'analyse climatique du bassin de Thau réalisée en 1985, a induit le choix des périodes de réalisation des campagnes spatiales. Elles sont au nombre de quatre: une période de calme estival: Juin 86, une période de vent dominant: Octobre 86, une période hivernale: Février 87 et une période printanière: Mai 87.

Les prélèvements se font par bateau. En quatre heures, les prélèvements des 63 stations sont réalisés.

2 - 2 - Répartitions spatiales des sels nutritifs : Description et Interprétation.

Les répartitions spatiales des données (63 stations), concernant les nitrates, l'ion ammonium et les phosphates, sont réalisées sur les quatre campagnes de pré-échantillonnage (Picot *et al*, 1989).

Les études antérieures se sont plus particulièrement intéressées aux régions économiques essentielles de l'étang de Thau : les zones conchylicoles (Tournier *et al*, 1982; Ge, 1988). Les observations régulières de onze stations localisées dans les zones A, B et C des tables conchylicoles ont permis d'établir une variation moyenne des divers éléments étudiés et de définir sur des moyennes tenant compte de plusieurs années, les évolutions les plus vraisemblables du milieu. Toutefois, ces études se consacrent à une petite partie de l'étang peu représentative de l'ensemble de l'écosystème, en effet, les parcs conchylicoles ont leur propre dynamique hydraulique et biologique. De plus, l'analyse des seules formes oxydées de l'azote: nitrates et nitrites ne permet pas d'expliquer la contradiction existante entre la forte productivité de l'étang et les faibles teneurs en azote observées notamment en été.

L'augmentation du nombre de stations à échantillonner, uniformément réparties sur la lagune, permettra d'une part d'obtenir une image représentative de l'ensemble de l'étang, pour chacune des périodes étudiées, et d'autre part de mettre en évidence les facteurs responsables (variables explicatives) des distributions spatiales des trois variables à expliquer afin de bien asseoir les pré-modèles écrits pour chacun des nutriments.

2 - 2 - 1 - Méthodes statistiques

Les cartographies des répartitions spatiales des trois sels nutritifs ont été obtenues à l'aide d'une méthode univariée: le krigeage. A partir d'un échantillonnage fragmentaire, ici un échantillonnage systématique comportant 63 stations, cette méthode d'analyse spatiale reconstitue la répartition par estimation et interpolation de la variable à tous les points de l'espace.

Elle se base sur un variogramme expérimental (relation variance/distance entre observations) afin de cartographier l'information recueillie (Legendre & Fortin, 1989).

Une procédure de régression pas à pas a ensuite été utilisée afin de mettre en évidence les relations existantes entre la variable à expliquer et les différentes variables explicatives de la répartition spatiale. Cette technique de régression multiple nécessite que les données soient distribuées de façon multinormale. Lorsque les données s'éloignaient de la normalité, nous avons utilisé des transformations normalisatrices qui sont des fonctions simples telles que \sqrt{x} et $\log(x+1)$. Le modèle de régression final s'exprime ainsi: $f(y) = \beta_1 f(x_1) + \beta_2 f(x_2) + \beta_3 f(x_3) + \dots + \beta_0$ où $f(y)$ et $f(x)$ sont les transformations normalisatrices de y et de x . L'interprétation de cette équation donne les relations existantes entre la variable à expliquer et les variables explicatives.

Les modèles de régression construits pour les trois sels nutritifs utilisent la distance géographique aux tables conchylicoles (DT en mètres), la salinité (S en ‰), la température (T en °C) et la biomasse phytoplanctonique exprimée de façon indirecte par la mesure de la chlorophylle a en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Neveux & Panouse, 1987) comme variables explicatives ainsi que l'ion ammonium qui entre comme variable explicative dans le modèle des nitrates et les nitrates dans le modèle de l'ion ammonium. La combinaison de ces différentes variables environnementales et biologiques permettra d'expliquer aux différentes saisons étudiées, la variabilité des répartitions spatiales des sels nutritifs au sein de l'étang.

2 - 2 - 2 Les nitrates

Description des répartitions spatiales

Les concentrations en nitrates mesurées lors des campagnes de printemps et d'été sont faibles, elles varient respectivement de 0 à $0.7 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et de 0.22 à $4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pour la campagne de mai, les nitrates sont uniformément répartis au sein de l'étang avec toutefois deux apports: l'un au niveau de la Crique de l'Angle, l'autre au niveau du Canal du Midi (Figure 4d). Pour la campagne de juin, l'impact des zones A, B et C des tables conchylicoles est bien visible; les teneurs en nitrates y atteignent le minimum mesuré: $0.2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Figure 4a).

Les campagnes d'automne et d'hiver sont caractérisées par de fortes teneurs en nitrates, respectivement de 2.7 à $21.9 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et de 2.3 à $46.2 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ avec une valeur extrême de $69.7 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ au niveau de l'étang des Eaux Blanches due à un rejet accidentel. La répartition des nitrates est assujettie à la présence d'un gradient Sud-Ouest à Nord-Est (Figures 4b et 4c).

Facteurs influençant les répartitions spatiales

Au mois de juin 86, seule la température entre dans le modèle de régression:

$$f(\text{NO}_3^-) = -0.51 f(T) + 13.07$$

Le modèle est significatif à 1% et explique 12% de la variation des nitrates.

Les faibles teneurs en nitrates mesurées lors de cette campagne ne permettent certainement pas de mettre en évidence, de façon significative, les processus de consommation de ce composé azoté par la biomasse présente dans la lagune.

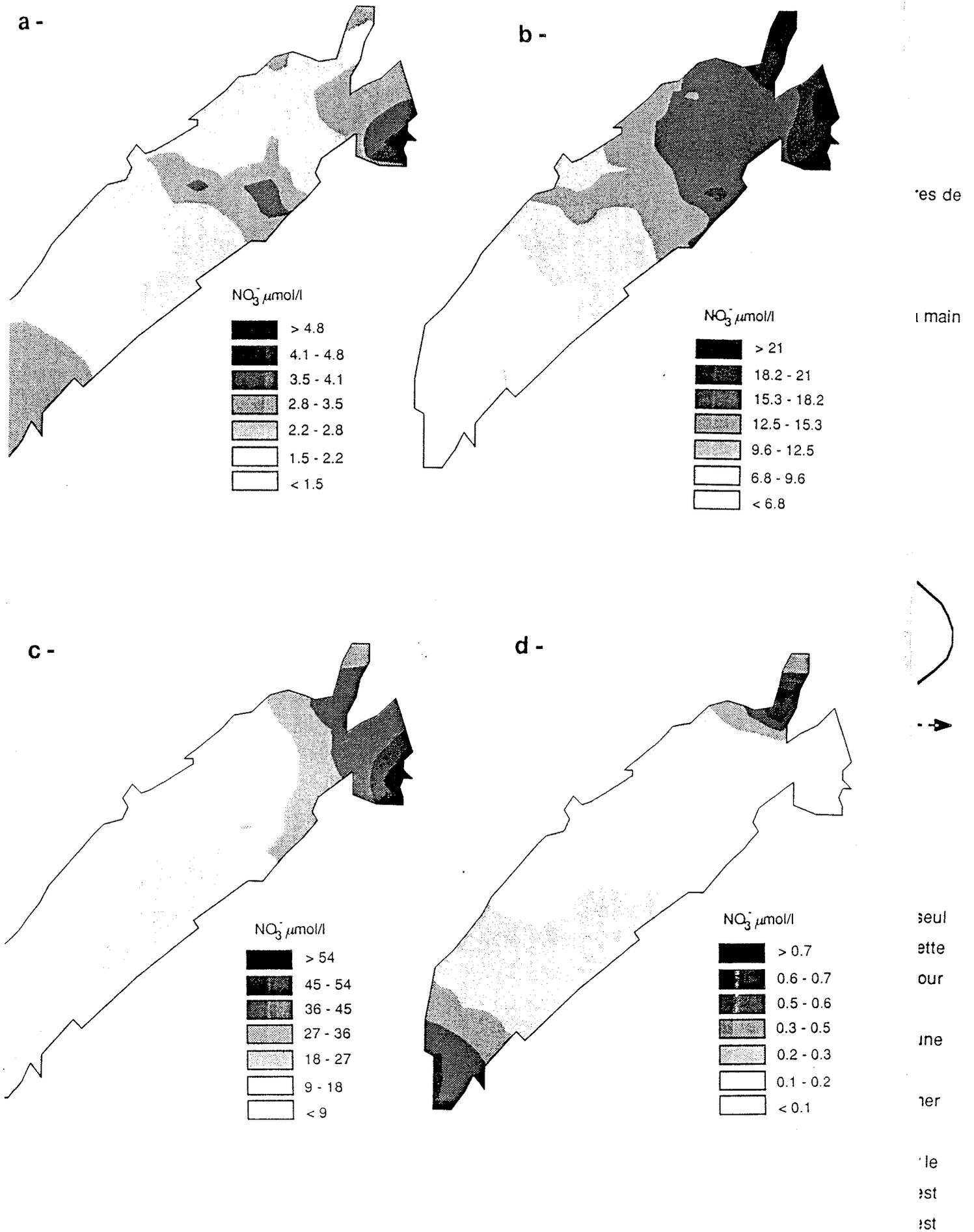


Figure 4 - Répartitions spatiales des nitrates en juin 86 (a), en octobre 86 (b), en février 87 (c) et en mai 87 (d).

Le faible pourcentage de variance observé est dû à la température. L'augmentation de cette dernière entraîne, à cette époque de l'année, l'anoxie des sédiments des zones peu profondes ou riches en matière organique, essentiellement sous les tables conchylicoles. La nitrification de l'ion ammonium provenant de la dégradation bactérienne de l'azote organique, est inexistante et entraîne ainsi l'absence de nitrates dans ces zones-là (Figure 4a).

Au mois d'octobre 86, seule la salinité entre dans le modèle de régression:

$$f(\text{NO}_3^-) = -0.051 f(\text{S}) + 2.763$$

Le modèle est significatif à 1 % et explique 31.5% de la variation des nitrates.

Les apports continentaux représentés par des zones de faible salinité (Figure 5a) sont porteurs de fortes concentrations en nitrates (Figure 4b). Les précipitations enregistrées en octobre 86, le ruissellement et le lessivage des sols engendrés, sont porteurs d'azote minéral dans les eaux de l'étang. Vaulot & Frisoni (1986) évaluent les apports en nitrates de l'ordre de 100 à 200 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ par le lessivage des terrains vinicoles, type d'occupation agricole que l'on rencontre autour de la lagune.

Au mois de février 87, la salinité et la biomasse phytoplanctonique entrent dans le modèle de régression:

$$f(\text{NO}_3^-) = -0.068 f(\text{S}) + 0.74 f(\text{Chl } a) + 2.743$$

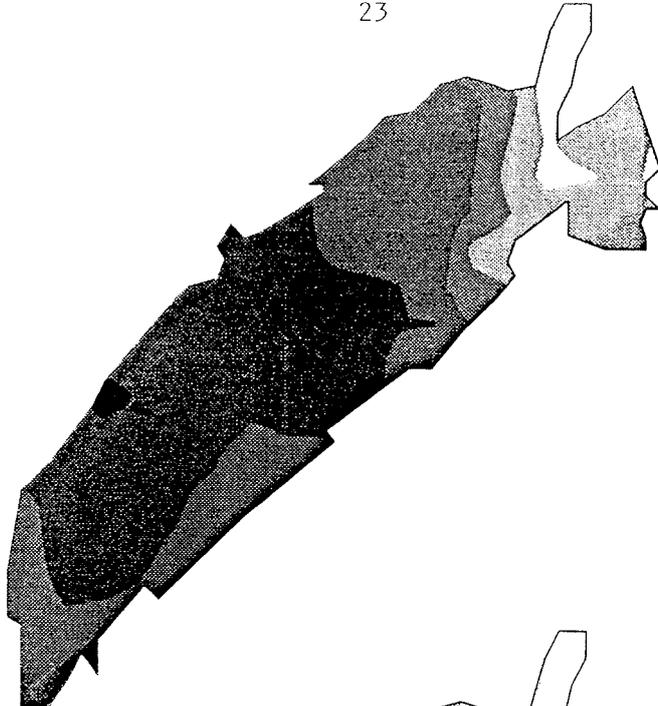
Le modèle est significatif à 1 % et explique 76% de la variation des nitrates.

Les apports d'eau douce, dus à la présence exceptionnelle de neige en février 87, sont à l'origine d'une baisse de salinité (Figure 5b) et simultanément d'une augmentation des teneurs en nitrates dans une grande partie de l'étang (Figure 4c). Plus l'azote nitrique est présent dans la lagune, plus la chlorophylle *a* mesurée est importante: le coefficient de régression calculé est positif.

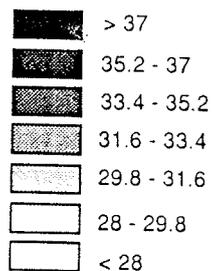
Au mois de mai 87, les variables explicatives utilisées pour le modèle de régression des nitrates ne permettent pas d'expliquer la répartition spatiale obtenue. Les teneurs en nitrates mesurées sont extrêmement faibles; seules les eaux douces, visualisées par de faibles salinités (Figure 5c), au niveau du canal du Midi et de la source subaquatique de la Bise dans la Crique de l'Angle sont à l'origine d'une augmentation des teneurs en nitrates (Figure 4d). Le canal du Midi est un milieu eutrophe, riche en matière organique et d'un écoulement lent, propice à de fortes concentrations en nitrates. La source subaquatique provient d'une nappe phréatique ayant accumulé des nitrates provenant de l'importante activité agricole du bassin versant. Cette hypothèse est confirmée par les analyses sur cette eau de source; le taux de nitrates présent n'est pas négligeable, il est de 20 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ environ, concentration bien supérieure à celle rencontrée sur l'étang à la même époque.

La répartition des nitrates dépend en grande majorité des apports externes à la lagune. Leur configuration spatiale est fréquemment assujettie à la présence d'un gradient de concentration, marqué par des faibles teneurs dans la partie Sud de l'étang et par de fortes teneurs dans la partie Nord.

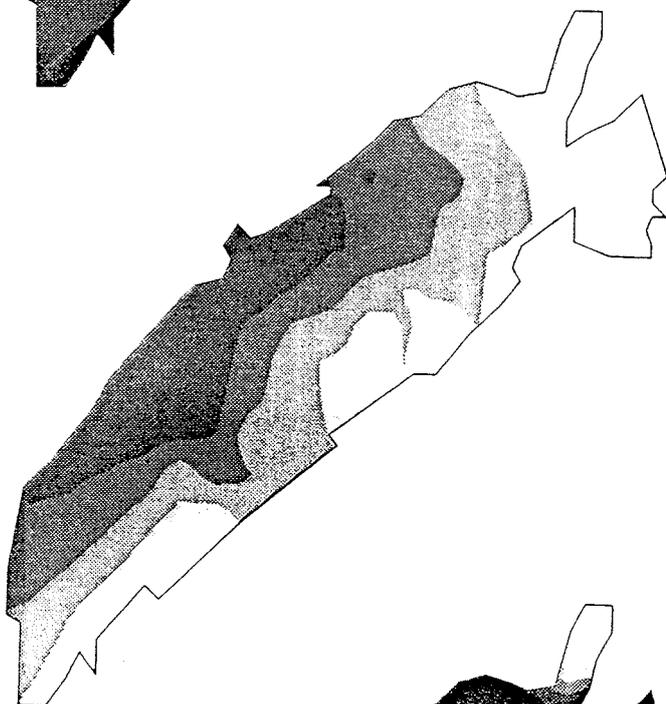
a -



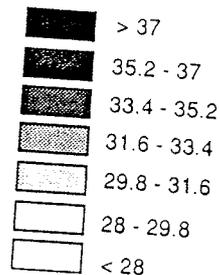
S%Octobre 86



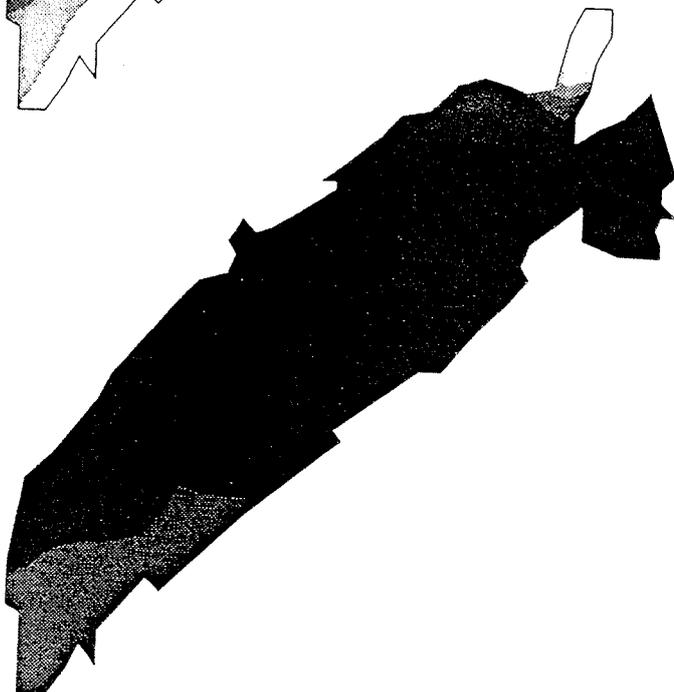
b -



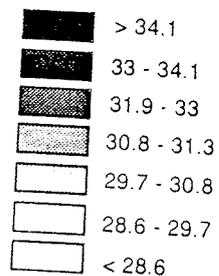
S%Février 87



c -



S%Mai 87



sel
lett
pot

ur

arm

illir
on
gé

Figure 5 - Répartitions spatiales de la salinité en octobre 86 (a), en février 87 (b) et en mai 87 (c).

2 - 2 - 3 - L'ion ammonium

Description des répartitions spatiales

Les teneurs en NH_4^+ pour les campagnes de juin et de mai varient entre 0.4 et 2.5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Les plus fortes concentrations ont été mesurées dans la zone A des tables conchylicoles (Figures 6a et 6d).

Les campagnes d'octobre et de février sont caractérisées par de fortes valeurs en ion ammonium, de 0.35 à 14.4 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour la campagne d'automne et de 1.3 à 6.8 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ pour la campagne d'hiver (un teneur extrême de 33.4 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ due certainement à un rejet accidentel dans l'étang des eaux blanches été mesurée en février 87). Cependant, les répartitions spatiales de l'ion ammonium observées sont différentes. Pour la campagne d'automne, l'étang, dans son ensemble, est riche en ion ammonium pour 96% des stations, les teneurs mesurées sont comprises entre 7.2 et 14.4 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Figure 6b). Pour la campagne d'hiver, des carences en NH_4^+ apparaissent au niveau des zones A, B et C des tables conchylicoles (Figure 6c).

Facteurs influençant les répartitions spatiales

Au mois de juin 86, la distance aux tables conchylicoles, la biomasse phytoplanctonique et les nitrates apparaissent dans le modèle de régression:

$$f(\text{NH}_4^+) = -0.062 f(\text{DT}) + 0.15 f(\text{Chl a}) - 0.016 f(\text{NO}_3^-) + 0.396$$

Le modèle est significatif à 1 % et explique 35.6% de la variation de l'ion ammonium.

Les faibles teneurs en ion ammonium enregistrées au mois de juin 86, ont pour avantage de mettre en évidence des processus internes à la lagune. La répartition spatiale de l'ion ammonium montre, à cette période, d'importantes concentrations au niveau de la zone A des tables conchylicoles (Figure 6a). Cette zone est une zone privilégiée pour l'élevage des coquillages, elle représente 50% de la production conchylicole de l'étang de Thau (Hamon & Tournier, 1986). Ces fortes teneurs en ion ammonium proviennent de deux sources de production différentes:

- une régénération directe par excrétion des coquillages. A partir de mesures d'excrétion d'ammonium conduites sur l'huître *Crassostrea Gigas*, Outin (1989) estime que les 32 000 tonnes d'huîtres de l'étang de Thau excrètent chaque année de l'ordre de 10^7 moles d'azote ammoniacal. Boucher et Boucher-Rodoni (1988) décrivent en période estivale, d'importants taux d'excrétion ammoniotellurique dans des parcs ostréicoles.
- une régénération indirecte par dégradation des fèces et pseudofèces accumulés sous les tables conchylicoles. L'azote organique contenu dans les biodépôts est dégradé sous l'action des bactéries et conduit par ammonification à la formation d'ion ammonium libéré vers la colonne d'eau. Un travail réalisé, en cette période, par Grentz (1989) sur les parcs conchylicoles de l'étang de Thau à l'aide de chambre benthiques, montre des flux en ion ammonium 3 à 4 fois plus importants sous les tables que hors des tables.

Après ces facteurs de régénération, le modèle fait ressortir un facteur de croissance de la biomasse phytoplanctonique. En saison estivale, les teneurs en nitrates sont très faibles (concentration moyenne : 1.97 $\mu\text{mol.l}^{-1}$), la principale source azotée est l'ion ammonium.

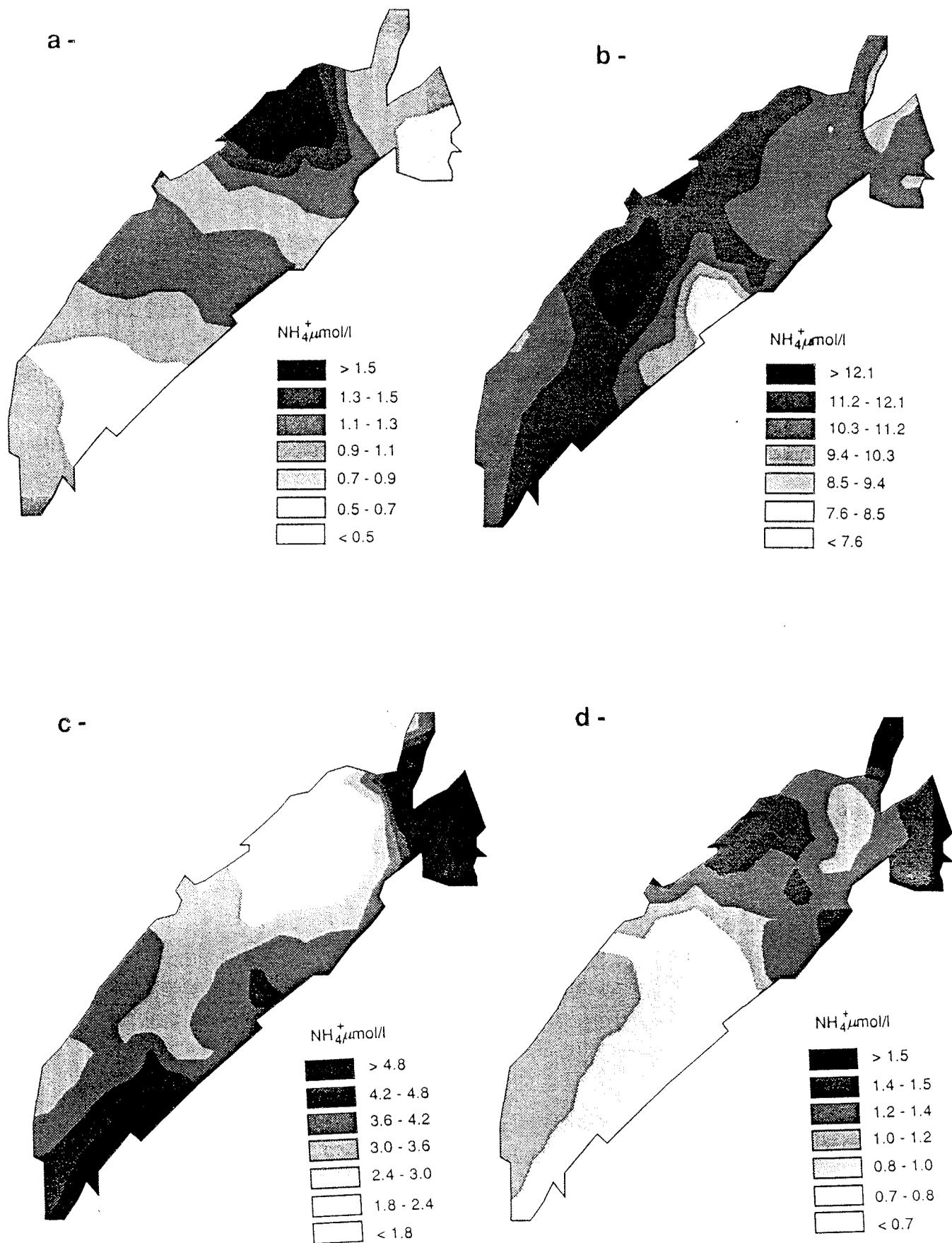


Figure 6 - Répartitions spatiales de l'ion ammonium en juin 86 (a), en octobre 86 (b), en février 87 (c) et en mai 87 (d).

Le rapport azote inorganique total sur phosphore minéral est également très faible (rapport moyen = 1.56), le développement du phytoplancton est lié à la quantité d'ion ammonium présent dans le milieu.

Le dernier facteur expliquant la répartition spatiale de l'ion ammonium en juin 86, est un facteur de transformation chimique. Par nitrification, l'ion ammonium génère l'ion nitrate dans la colonne d'eau.

Au mois d'octobre 86, les variables explicatives utilisées pour le modèle de régression de l'ion ammonium ne permettent pas d'expliquer la répartition spatiale obtenue.

La campagne d'automne a été précédée par des vents forts de secteur Nord-Ouest et par des précipitations intenses mais courtes: 150 à 300 mm en quelques jours (Millet, 1989). Sous l'action du vent, l'étang dans son ensemble, a été soumis à une importante remise en suspension du sédiment entraînant un fort relargage en ion ammonium (Figure 6b). L'ion ammonium constitue la forme prédominante de l'azote inorganique des sédiments (Rosenfeld, 1979). L'apport d'eau douce issu du ruissellement et du lessivage du bassin versant après les fortes pluies se visualise par une zone de salinité plus faible au Nord-Est de l'étang. Cet apport a un effet de dilution puisque cette zone est pauvre en ion ammonium.

Au mois de février 87, la salinité et la biomasse chlorophyllienne entrent dans le modèle de régression:

$$f(\text{NH}_4^+) = -0.036 f(\text{S}) - 0.831 \text{Chl } a + 2.195$$

Le modèle est significatif à 1 % et explique 42% de la variation de l'ion ammonium.

La présence exceptionnelle de neige sur tout le bassin versant est à l'origine d'un fort apport allochtone en ion ammonium (Figure 6c). Les régions Nord-Est, Est et Sud-Est de l'étang sont caractérisées par des salinités faibles et des teneurs en ion ammonium fortes. Un bloom phytoplanctonique monospécifique s'est développé dans la lagune, au cours du mois de février (Jacques *et al*, 1988). La présence de la variable chlorophylle *a* dans le modèle montre donc une consommation de l'ion ammonium par la biomasse chlorophyllienne présente.

La répartition de l'ion ammonium est régie par des processus internes et externes à la lagune: régénération directe et indirecte, consommation de la biomasse phytoplanctonique, relargage à partir des sédiments et apports allochtones.

2 - 2 - 4 Les phosphates

Description des répartitions spatiales

Les teneurs en phosphates lors de la campagne de juin varient de 0.5 à 10.4 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Pour 87% des stations étudiées, les concentrations en phosphates varient de 0.5 à 2.1 $\mu\text{mol.l}^{-1}$; les stations restantes sont localisées aux alentours du rejet de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze (Figure 7a).

Pour la campagne d'octobre, les teneurs varient de 1.5 à 3.7 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Les zones riches se situent dans le Sud-Ouest et dans le Nord-Est de l'étang (Figure 7b).

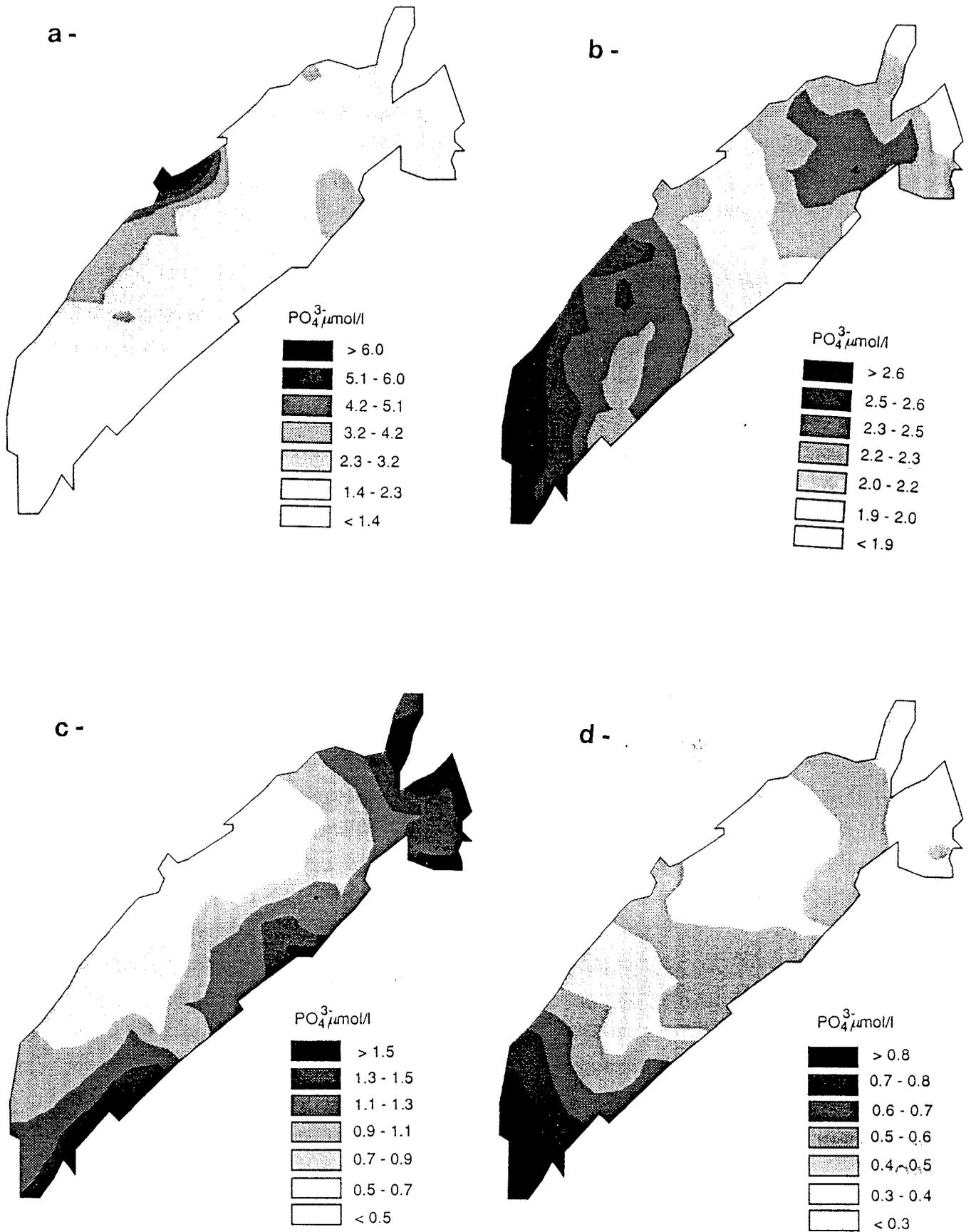


Figure 7 - Répartitions spatiales des phosphates en juin 86 (a), en octobre 86 (b), en février 87 (c) et en mai 87 (d).

La campagne de février présente des teneurs en phosphates comprises entre 0.4 et 1.8 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. La répartition des phosphates se fait d'Est en Ouest, avec les plus fortes concentrations côté Est et les plus faibles côté Ouest près des tables conchylicoles (Figure 7c).

Les teneurs en phosphates du mois de mai varient de 0.1 à 0.9 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Les phosphates sont uniformément répartis sur l'étang avec un apport dû aux eaux du canal du Midi (Figure 7d).

Facteurs influençant les répartitions spatiales

Pour trois campagnes sur quatre, les variables explicatives choisies ne donnent pas d'évaluation des phénomènes prédominants dans l'explication de la répartition des phosphates (essentiellement les phénomènes de relargage et de remise en suspension des sédiments sur l'ensemble de l'étang).

Au mois de février 87, un modèle de régression a été obtenu avec la salinité comme variable explicative de la répartition des phosphates:

$$f(\text{PO}_4^{3-}) = -0.023 f(\text{S}) + 0.966$$

Le modèle est significatif à 1 % et explique 73.5% de la variation des phosphates.

Les apports importants d'eau douce provenant de la présence exceptionnelle de neige en février 87 sont responsables des fortes teneurs en phosphates mesurées sur l'étang. L'étude de la salinité permet de localiser les zones de la lagune soumises aux arrivées d'eaux continentales, ces zones situées sur toute la côte Sud-Est, Est à Nord-Est de l'étang sont riches en phosphates (Figure 7c).

Au mois de juin 86, les teneurs en phosphates sur l'ensemble de l'étang sont élevées (concentration moyenne = 1.8 $\mu\text{mol.l}^{-1}$) (Figure 7a). Les phénomènes de relargage et de remise en suspension des sédiments sont à l'origine des fortes teneurs rencontrées. Le taux de matière organique présent essentiellement sous les tables conchylicoles et l'augmentation de la température favorisent la dégradation microbienne de la matière organique (Klump, Martens, 1981; Raaphorst *et al*, 1988). En condition d'anaérobie, le phénomène de relargage des phosphates est accru (Seiki *et al*, 1989). La forte dissolution de phosphates provient essentiellement de la dégradation de la matière organique (Golterman, 1975). De plus, le rejet de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze a un impact sur quelques stations de prélèvement où les concentrations mesurées sont de l'ordre de 10 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Sous l'effet du vent de secteur Sud-Est, cette zone riche en phosphates s'étend tout le long de la côte Ouest de l'étang.

Au mois d'octobre 86, l'étang est riche en phosphates (concentration moyenne = 2.09 $\mu\text{mol.l}^{-1}$). L'action des vents et leur effet de brassage de la colonne d'eau sont à l'origine, lors de cette campagne, des concentrations importantes en phosphates dans la partie Sud, partie la moins profonde de l'étang (Figure 7b). L'agitation des eaux, induisant le mélange des couches supérieures du sédiment, accélère la remise en suspension et donc les échanges de nutriments (Bates & Neafus, 1980).

Au mois de mai 87, la salinité mesurée lors de cette campagne de prélèvement, indique un apport d'eau douce au niveau du canal du Midi, correspondant à un apport de phosphates, et au niveau de la source subaquatique de la Crique de l'Angle (Figure 7d). L'absence de phosphates près de cette arrivée d'eau montre que la nappe phréatique qui alimente la source, riche en nitrates, est dépourvue de phosphates. En effet, les analyses réalisées sur cette eau de source donne un faible taux de phosphates, inférieur à $0.6 \mu\text{mol.l}^{-1}$.

Dans l'étang, les teneurs en phosphates ne descendent pas en dessous de $0.1 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Les teneurs maximales généralement rencontrées dans les eaux superficielles méditerranéennes sont de $0.05 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (Hénard, 1978). L'étang de Thau possède donc des réserves importantes en phosphore minéral. Toutefois l'étude des phosphates montre un minimum en hiver, une légère remontée au printemps et un maximum en été et automne. Cette évolution est contraire à celle observée en mer. En mer, l'absorption des phosphates par le phytoplancton dans la couche euphotique et la présence d'une thermocline empêchant leur renouvellement par le fond expliquent le minimum estival (Hénard, 1976). Dans la lagune, la minéralisation des phosphates organiques est stimulée par l'élévation de température; la faible profondeur et le brassage par les vents assurent leur répartition dans toute la masse d'eau. A ces phénomènes naturels, il faut ajouter l'augmentation de la population autour de l'étang; plus forte en été, la pression humaine joue certainement un rôle non négligeable dans l'apport de phosphore (Vaultot & Frisoni, 1986).

2 - 2 - 5 Conclusion

Chacun des sels nutritifs étudiés se caractérise par une répartition spécifique, très variable pour l'ion ammonium, assujettie à un gradient de concentration pour les nitrates et relativement stable pour les phosphates. Cette stabilité relative tient au fait que les teneurs en phosphates sont importantes sur l'ensemble de la lagune.

Le faible pourcentage de variance expliquée dans les modèles de régression provient du fait que nous n'avons, à notre disposition, qu'une partie des variables explicatives. Les distributions obtenues pour chaque élément montrent l'existence de plusieurs facteurs responsables des variabilités spatio-temporelles observées:

- les apports d'eau douce provenant des précipitations, du lessivage des sols agricoles du bassin versant et des activités humaines. Ces apports externes continentaux influencent les distributions des trois sels nutritifs.
- les apports internes en provenance des sédiments, favorisés par la faible profondeur de la lagune et les fortes augmentations de température en été. Ces phénomènes de relargage jouent un rôle important dans les répartitions de l'ion ammonium et des phosphates.
- les apports internes par excrétion de la biomasse conchylicole qui génère une production d'ion ammonium.
- l'activité biologique d'assimilation de la production primaire. Ce processus de consommation des sels nutritifs n'a pas le même impact sur les composés azotés et phosphorés. L'ion ammonium et les nitrates, contrairement aux phosphates, disparaissent lors des forts développements phytoplanctoniques.

2 - 3 - Structure spatiale des sels nutritifs au sein de l'étang de Thau

Les facteurs biotiques et abiotiques responsables des distributions spatiales des sels nutritifs, mis en évidence précédemment génèrent des perturbations importantes dans le milieu et sont responsables de l'hétérogénéité présente au sein de l'étang. Les paramètres physicochimiques notamment les sels nutritifs possèdent donc une structure hétérogène à l'intérieur de la masse d'eau.

En intégrant une année de mesure, la mise en place d'une structure spatiale consiste à faire ressortir des quatre répartitions obtenues pour chacun des sels nutritifs étudiés, des groupes de points de prélèvement évoluant de façon similaire ainsi que des sites à comportement particulier. L'interprétation de l'existence de ces zones homogènes se fait aux échelles d'observation choisies. Enfin la connaissance de la structure spatiale permet de définir le type d'échantillonnage: emplacement et fréquence des prélèvements adéquat au comportement de la lagune (Casellas *et al*, 1989).

2 - 3 - 1 - Méthodes statistiques

a) Statistique descriptive

Les campagnes sont décrites par la moyenne (m) des n stations ($n=63$), son écart type (s/\sqrt{n}), le coefficient de variation (s/m) exprimé en pourcentage ainsi que la valeur minimale et maximale de la distribution.

b) Méthodes de classification avec contrainte spatiale

L'établissement d'une structure spatiale est directement lié à l'échelle d'observation choisie. L'échantillonnage est réalisé sur un certain nombre de stations régulièrement réparties, distantes de un kilomètre. Cependant, il est important de tenir compte de l'autocorrélation existant entre stations lorsqu'on tente de déterminer une structure spatiale d'éléments constituant l'écosystème (Frontier, 1983). Les méthodes tenant compte de ces limites sont décrites par Legendre et Fortin (1989). Leur but est d'établir des régions géographiques faites de sites adjacents qui seraient homogènes par rapport à certaines variables. Les méthodes de classification avec contrainte spatiale ont été suggérées dans différents domaines et par différents auteurs depuis 1966 (Ray & Berry, 1966; Webster & Burrough, 1972; Huel *et al*, 1986). Elles permettent de réduire les possibilités mathématiques de groupements à celles qui ont une signification géographique.

. Classification hiérarchique

La méthode utilisée ici est une méthode de groupements par agglomération hiérarchique à liens intermédiaires (Legendre L. & Legendre P., 1984) à laquelle une contrainte spatiale est imposée (Progiciel R, Legendre, 1985) c'est à dire que deux stations semblables ne peuvent être regroupées que si elles sont voisines, le lien étant défini comme présent ou absent. Cette méthode fixe un certain niveau de connexité qui représente la proportion des liens nécessaires pour que deux groupes fusionnent, le niveau de connexité imposé ici est de 50%.

Le regroupement des individus, ici les stations, se fait après avoir créé une matrice de similarité entre ces individus. La mesure de la ressemblance choisie est le coefficient symétrique de similarité de Gower (Legendre L. & Legendre P., 1984). Ce dernier combine des descripteurs quantitatifs, ici des périodes, n'ayant pas nécessairement la même échelle. Il est également possible d'utiliser le même critère de ressemblance pour des descripteurs de nature différente (sels nutritifs, bactéries, phytoplancton...) échantillonnés dans le cadre des mêmes campagnes. La matrice ainsi obtenue attribue un niveau de ressemblance de 1 à 0 à chaque paire de stations. Une similarité égale à 1 indique une ressemblance parfaite.

La partition obtenue est prise comme partition initiale pour la classification non hiérarchique suivante.

. Classification par la méthode des k-moyennes

La méthode convergente des k-moyennes de Mac Queen (1967) calcule les distances de chaque individu à chacun des centres de gravité des classes de la partition initiale. Elle cherche à reclasser les individus en vue de minimiser la variance intra-classe. Le calcul est itéré jusqu'à complète convergence, c'est à dire jusqu'à ce qu'une complète exploration de l'échantillon d'individus et de leurs affectations ne provoque aucun changement de classe. Cette analyse est également réalisée avec une contrainte spatiale (Progiciel R, Legendre, 1985). La partition finale ainsi obtenue se compose d'un certain nombre de groupes de stations visualisés par cartographie de l'étang. Un exposé plus détaillé des méthodes est fait par Legendre *et al* (1989).

c) Analyse discriminante

La procédure de discrimination pas à pas utilisée (Stepdisc SAS) recherche successivement les variables, ici les campagnes, qui permettent une meilleure discrimination des différents groupes. Le choix de la période est lié à un critère: le critère de Wilks: λ ; à chaque ajout d'une période supplémentaire, il est recalculé et tend à diminuer, il se stabilise quand toutes les variables assurant la meilleure discrimination, sont sorties dans le modèle discriminant.

La procédure de classement (Neighbor SAS) teste l'appartenance d'un individu à un groupe. La probabilité choisie est proportionnelle au nombre de stations dans chaque groupe. Un individu n'est bien classé dans un groupe que si ce dernier contient la plus grande proportion d'individus semblables, appelés plus proches voisins à l'individu testé, la distance utilisée étant la distance de Mahalanobis (Romeder, 1973).

2 - 3 - 2 - Les nitrates

Résultats

a) La description des quatre campagnes (tableau 5) permet de les regrouper deux à deux :

- les deux campagnes d'automne et d'hiver ayant de fortes teneurs en nitrates
- les deux campagnes de printemps et d'été ayant de faibles voire très faibles teneurs en nitrates.

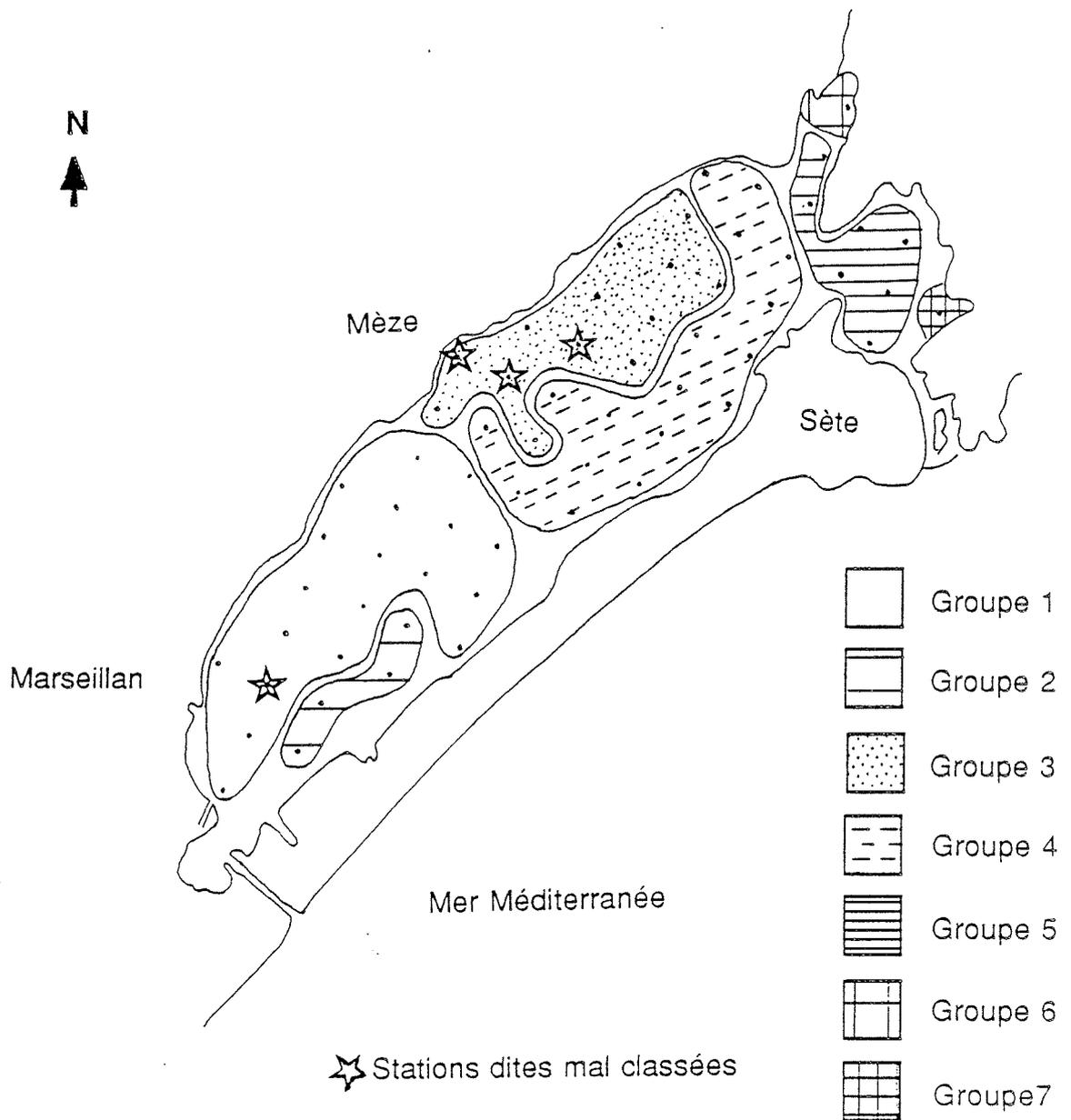


Figure 8 - Groupes homogènes donnés par la classification pour les nitrates.

	Nombre d'individus	Moyenne $\mu\text{mol./l}$	Ecart type de la moyenne $\mu\text{mol./l}$	Coefficient de variation %	Minimum $\mu\text{mol./l}$	Maximum $\mu\text{mol./l}$
<i>Groupe 1</i>	19	3.64	0.81	96.90	0	13.41
<i>Groupe 2</i>	4	6.51	3.82	117.50	0.15	24.08
<i>Groupe 3</i>	17	8.20	1.90	96.50	0	24.74
<i>Groupe 4</i>	13	5.20	1.40	96.80	0.05	17.39
<i>Groupe 5</i>	8	12.57	4.84	108.70	0.04	46.82
<i>Groupe 6</i>	1	23.55	31.55	133.80	0.12	69.67
<i>Groupe 7</i>	1	11.52	11.90	103.30	0.35	21.85

Tableau 6 - Paramètres statistiques caractérisant les différents groupes homogènes.

	Moyenne ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Ecart type de la moyenne	Coefficient de variation (%)	Minimum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Maximum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)
<i>Juin</i>	1.97	0.15	59.6	0.22	7
<i>Octobre</i>	10.45	0.65	49.6	2.69	21.85
<i>Février</i>	15.22	1.47	76.9	2.32	69.67
<i>Mai</i>	0.16	0.02	108.9	0	1.24

Tableau 5 - Paramètres statistiques caractérisant les différentes périodes de prélèvements pour les nitrates.

b) Les méthodes de classification répartissent les stations en 7 groupes, représentés graphiquement sur la figure 8. Le tableau 6 caractérise ces 7 groupes par des paramètres statistiques simples. La figure 8 et le tableau 6 montrent un gradient de concentration en nitrates allant du sud-ouest au nord-est. Le groupe 1 dans la partie sud de l'étang rassemble des stations à faible teneur en nitrates, les groupes 3 et 4 dans la partie centrale de l'étang rassemblent des stations à teneurs moyennes en nitrates et enfin les groupes 5, 6 et 7 dans la partie nord de l'étang, localisés essentiellement dans l'étang des eaux blanches près de Sète, rassemblent des stations à fortes teneurs en nitrates. Seul le groupe 2, situé dans la partie sud de l'étang, n'obéit pas à cette configuration spatiale; caractérisé par des teneurs proches de celles du groupe 3, il n'a pu être relié à ce groupe à cause de la contrainte spatiale.

c) L'analyse discriminante pas à pas a donné les résultats consignés dans le tableau 7. La période la plus discriminante est celle du mois de février, la répartition a ensuite été affinée par les résultats de mai et octobre. Classées en quatrième position, les données du mois de juin n'apportent plus aucune information supplémentaire dans la discrimination des groupes.

	R ²	Lambda	Seuil de significativité
<i>Février</i>	0.84	0.16	0.0001
<i>Mai</i>	0.24	0.12	0.0005
<i>Octobre</i>	0.16	0.10	0.071

Tableau 7 - Résultats de l'analyse discriminante pas à pas pour les nitrates.

Nous avons testé la composition des groupes pour connaître le pourcentage de stations bien classées (tableau 8). Ce test est réalisé en introduisant successivement les campagnes dans l'ordre défini par l'analyse discriminante pas à pas. Le tableau 8 montre que le mois de février est prépondérant dans la configuration de la partition; il explique, à lui seul, jusqu'à 70% des stations bien classées. L'ajout des données de mai à celle de février permettent la confirmation de l'existence du groupe 4, le pourcentage de stations bien classées de ce groupe passe de 7.70% à 30.70% .

	Groupe 1	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5	Total
<i>Février</i>	78.9	94.1	7.7	100	70.2
<i>Février + Mai</i>	68.4	94.1	30.7	62.5	66.7
<i>Février + Mai + Octobre</i>	84.2	88.2	30.7	37.5	66.7
<i>Février + Mai + Octobre + Juin</i>	84.2	76.5	53.8	12.5	64.9

Tableau 8 - Pourcentages de stations bien classées donnés par l'analyse discriminante pour les nitrates.

Seules, les quatre stations marquées d'une étoile (figure 8) ne sont jamais bien classées quelle que soit la combinaison de périodes choisies.

Interprétation

Les répartitions spatiales des périodes hivernales sont structurées selon un même gradient fonction des apports continentaux. Les fortes précipitations enregistrées à ces campagnes (150 à 300 mm) provoquent un apport massif de nitrates dans l'étang par la Vène qui draine la majorité du bassin versant. L'existence du gradient de concentration formé par les groupes 5, 3, 1 s'explique par les mouvements des masses d'eau qui séjournent dans la région nord avant de diffuser dans l'ensemble de l'étang (Millet, 1989).

En été, le gradient est différent (croissant Est-Ouest) et fonction de la consommation des tables conchyliques. Le groupe 3, situé au niveau des tables les plus productives (zone A), est caractérisé par une carence en nitrates due à la forte activité biologique et au non renouvellement de la source azotée. En cette période, les apports sont négligeables et l'anoxie des sédiments ne permet pas la formation d'azote nitrique.

Il ressort de la répartition des nitrates faite sur quatre campagnes, la présence de deux processus prédominants, l'un dû aux conditions hydrauliques - en automne et en hiver -, l'autre à l'activité biologique - au printemps et en été -.

2 - 3 - 3 - L'ion ammonium

Résultats

a) *La description* des quatre campagnes permet de mettre en évidence les fortes teneurs en ammonium en automne et en hiver et les faibles teneurs au printemps et en été (tableau 9).

	Moyenne ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Ecart type de la moyenne	Coefficient de variation (%)	Minimum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Maximum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)
<i>Juin</i>	0.91	0.04	39.8	0.43	2.17
<i>Octobre</i>	10.30	0.24	18.2	0.35	14.43
<i>Février</i>	3.22	0.47	116.5	0.98	30.44
<i>Mai</i>	1.02	0.05	36.7	0.43	2.01

Tableau 9 - Paramètres statistiques caractérisant les différentes périodes de prélèvements pour l'ion ammonium.

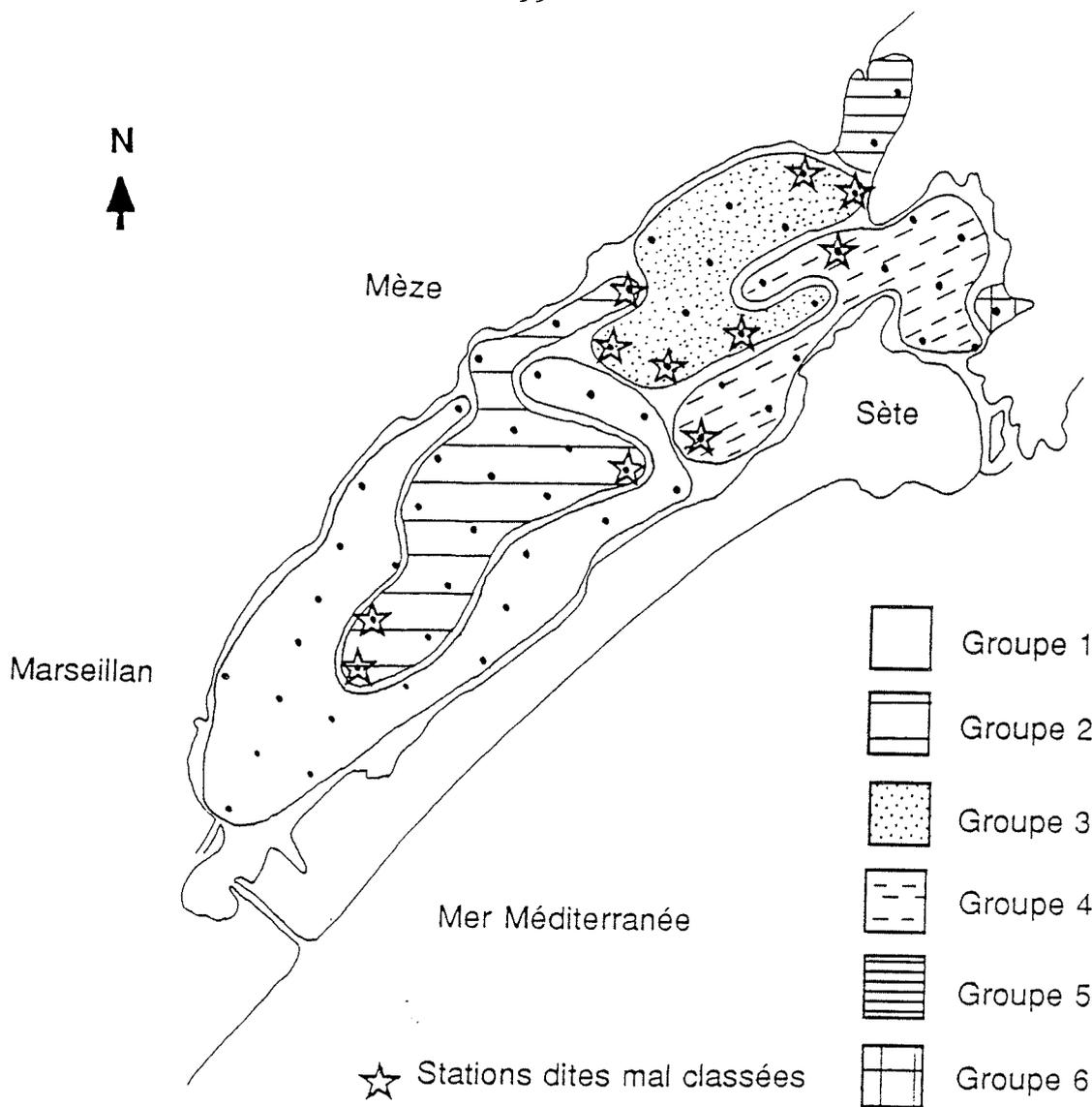


Figure 9 - Groupes homogènes donnés par la classification pour l'ion ammonium.

	Nombre d'individus	Moyenne $\mu\text{mol./l}$	Ecart type de la moyenne $\mu\text{mol./l}$	Coefficient de variation %	Minimum $\mu\text{mol./l}$	Maximum $\mu\text{mol./l}$
<i>Groupe 1</i>	21	3.58	0.82	105.30	0.35	11.09
<i>Groupe 2</i>	15	4.20	1.22	113.10	0.44	14.43
<i>Groupe 3</i>	12	3.64	1.17	111.50	0.64	11.85
<i>Groupe 4</i>	12	3.56	1.06	103.00	0.43	11.36
<i>Groupe 5</i>	1	10.45	13.95	133.40	0.58	30.44
<i>Groupe 6</i>	2	4.03	2.77	97.30	0.67	9.71

Tableau 10 - Paramètres statistiques caractérisant les différents groupes homogènes.

b) Les méthodes de classification donnent une partition formée de six groupes, représentés graphiquement sur la figure 9 et caractérisés par des paramètres statistiques dans le tableau 10. A l'exception du singleton, les groupes ont des teneurs en ammonium assez semblables.

c) L'analyse discriminante pas à pas a donné les résultats consignés dans le tableau 11. Tous les mois ont été acceptés dans le modèle discriminant.

	R ²	Lambda	Seuil de significativité
<i>Juin</i>	0.36	0.64	0.0001
<i>Octobre</i>	0.33	0.42	0.0001
<i>Mai</i>	0.21	0.37	0.0051
<i>Février</i>	0.17	0.28	0.0156

Tableau 11 - Résultats de l'analyse discriminante pas à pas pour l'ion ammonium.

En introduisant successivement les périodes qui ont contribué à l'élaboration de la classification, l'analyse discriminante permet de connaître le pourcentage de stations bien classées (tableau 12).

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Total
<i>Juin</i>	52.4	0	41.7	0	26.7
<i>Juin + Octobre</i>	76.2	66.7	41.7	25	56.7
<i>Juin + Octobre + Mai</i>	81	40	41.7	66.7	60
<i>Juin + Octobre + Mai + Février</i>	85.7	26.7	58.3	50	58.3

Tableau 12 - Pourcentages de stations bien classées donnés par l'analyse discriminante pour l'ion ammonium.

Dans le tableau 11, les coefficients R² des quatre campagnes sont sensiblement équivalents, ce qui tendrait à montrer que chacune des périodes a son importance dans le découpage. Cette hypothèse est confirmée par les résultats du tableau 12. Les données du mois de juin expliquent deux groupes sur quatre (groupes 1 et 3). Octobre explique en grande partie l'existence du groupe 2, mai celle du groupe 4. Février conforte les pourcentages obtenus avec les données du mois de juin.

Les onze stations marquées d'une étoile (figure 9) sont mal classées quelle que soit la combinaison de périodes choisies. Elles se trouvent situées aux frontières des différents groupes. Leur mauvais positionnement ne met pas en cause l'existence des groupes homogènes mais souligne les fluctuations de ces groupes au niveau de leur limite. L'enchevêtrement des groupes dans le cas de l'ammonium amplifie les problèmes des stations frontières.

Interprétation

Les deux campagnes d'automne et d'hiver ont des concentrations en ammonium élevées, dues aux précipitations et aux mouvements des masses d'eau (Millet, 1989). Les concentrations des deux campagnes de printemps et d'été sont faibles ce qui doit s'interpréter en terme de consommation phytoplanctonique. Toutefois, chaque période a sa spécificité. Au mois de juin, la régénération directe (excrétion ammoniotéllique) et indirecte (action bactérienne) au niveau des tables conchylicoles est à l'origine du groupe 3. Mis à part cette production, l'étang est soumis à une forte consommation d'ammonium par la biomasse phytoplanctonique (groupe 1). Les teneurs en chlorophylle *a*, en cette période, sont élevées - concentration moyenne = 2.4 mg/m³ - (Jacques *et al*, 1988). Au mois de février, la zonation est similaire mais les concentrations sont différentes: la consommation de la production biologique entraîne une chute en ammonium au niveau du groupe 3. Le reste de l'étang est riche en ammonium; la présence exceptionnelle de neige sur tout le bassin versant est à l'origine d'un fort apport allochtone. Le mois de mai, semblable dans sa répartition au mois de juin, apporte une information supplémentaire dans la région nord de l'étang, expliquant ainsi le groupe 4. Au mois d'octobre, la force des vents provoque une remise en suspension des sédiments avec un relargage important d'ammonium dans le milieu de l'étang expliquant ainsi le groupe 2.

Le cycle annuel étudié donne un découpage en groupes qui correspond à différentes réalités écologiques.

2 - 3 - 4 - Les phosphates

Résultats

a) La description des quatre campagnes permet de mettre en évidence les faibles teneurs des campagnes de février et mai et les teneurs plus élevées en octobre et juin (tableau 13).

	Moyenne ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Ecart type de la moyenne	Coefficient de variation (%)	Minimum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Maximum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)
<i>Juin</i>	1.82	0.22	94.8	0.52	10.39
<i>Octobre</i>	2.09	0.06	23.7	1.17	3.69
<i>Février</i>	0.86	0.04	42.2	0.36	1.76
<i>Mai</i>	0.42	0.02	44.3	0.11	0.90

Tableau 13 - Paramètres statistiques caractérisant les différentes périodes de prélèvements pour les phosphates.

b) Les méthodes de classification ont donné une partition formée de cinq groupes (figure 10, tableau 14) dont les effectifs sont inégaux. Les moyennes de ces groupes sont toutefois semblables.

c) L'analyse discriminante pas à pas (tableau 15) met en évidence la contribution des quatre périodes dans la discrimination des groupes. Le mois d'octobre est le plus discriminant. Les coefficients de corrélation R^2 des mois d'octobre, février et juin sont sensiblement équivalents.

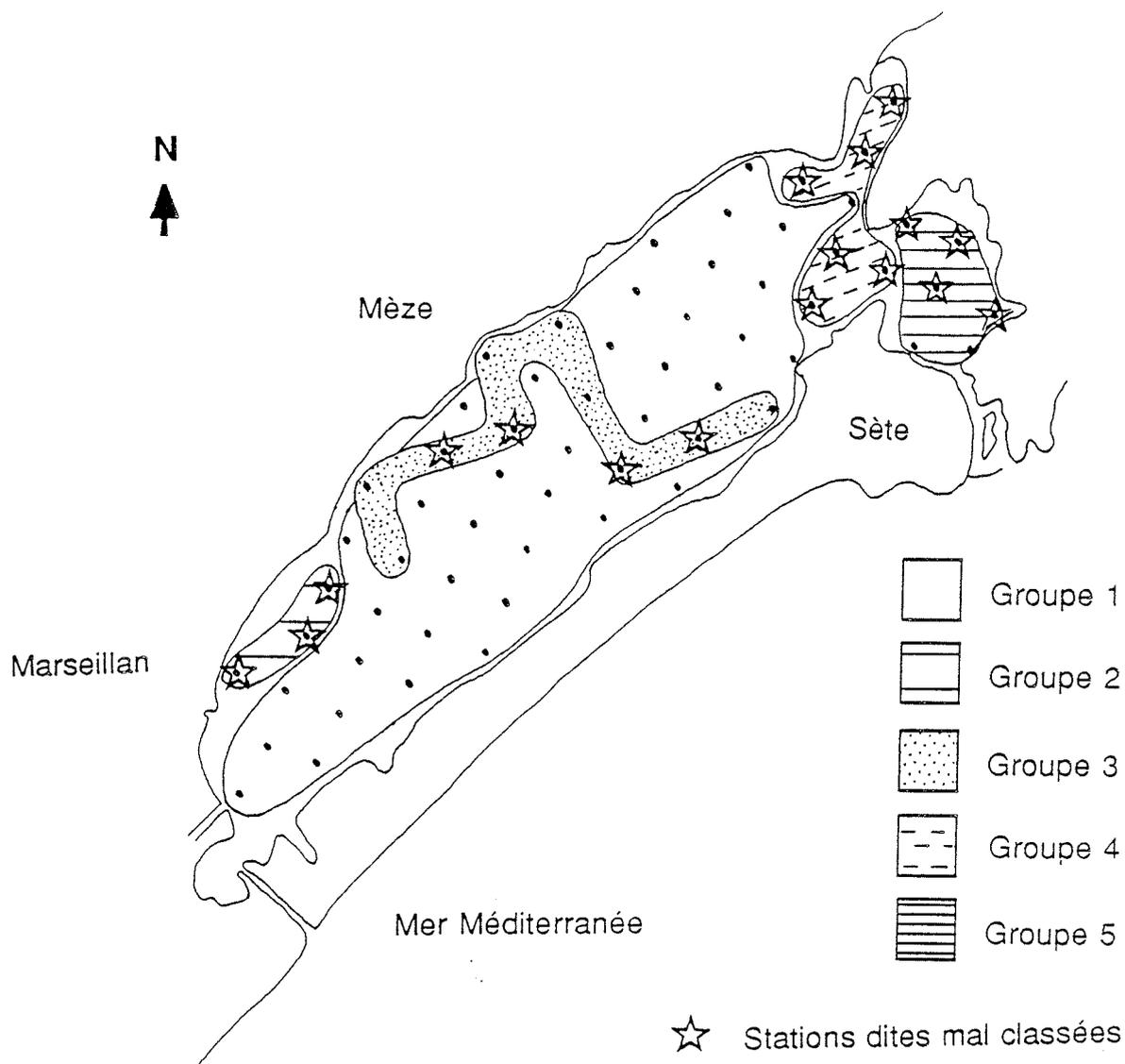


Figure 10 - Groupes homogènes donnés par la classification pour les phosphates.

	Nombre d'individus	Moyenne $\mu\text{mol./l}$	Ecart type de la moyenne $\mu\text{mol./l}$	Coefficient de variation %	Minimum $\mu\text{mol./l}$	Maximum $\mu\text{mol./l}$
<i>Groupe 1</i>	37	1.11	0.11	59.10	0.11	2.57
<i>Groupe 2</i>	3	1.49	0.66	76.50	0.60	3.09
<i>Groupe 3</i>	11	1.84	0.65	117.90	0.18	10.21
<i>Groupe 4</i>	6	1.41	0.37	63.70	0.27	3.28
<i>Groupe 5</i>	6	1.26	0.30	59.10	0.12	3.16

Tableau 14 - Paramètres statistiques caractérisant les différents groupes homogènes.

	R ²	Lambda	Seuil de significativité
<i>Octobre</i>	0.43	0.56	0.0001
<i>Février</i>	0.38	0.35	0.0001
<i>Juin</i>	0.35	0.23	0.0001
<i>Mai</i>	0.23	0.17	0.0049

Tableau 15 - Résultats de l'analyse discriminante pas à pas pour les phosphates.

Ceci est confirmé par les résultats du tableau 16. La combinaison de ces trois périodes donne le plus fort pourcentage de stations bien classées. Ce tableau met en évidence les très faibles, voire inexistantes, pourcentages de stations expliquées pour 4 groupes sur 5.

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5	Total
<i>Octobre</i>	100	0	27.3	0	0	63.5
<i>Octobre + Février</i>	97.3	0	18.2	0	0	60.3
<i>Octobre + Février + Juin</i>	37	0	45.5	0	33.3	69.8
<i>Octobre + Février + Juin + Mai</i>	37	0	45.5	0	33.3	69.8

Tableau 16 - Pourcentages de stations bien classées donnés par l'analyse discriminante pour les phosphates.

Dix sept stations marquées d'une étoile (figure 10) sont mal classées. Seul, le groupe 1 est expliqué à 100%. L'analyse discriminante reclasse ces stations dans le groupe 1. Les fortes teneurs du groupe 3 sont dues à la proximité des stations échantillonnées du rejet du lagunage de Mèze (Picot *et al*, 1987).

Interprétation

La répartition des phosphates est caractérisée par un grand groupe stable occupant l'ensemble de l'étang et par des singularités au voisinage de Marseillan, Mèze, Balaruc et Sète.

2 - 3 - 5 Conclusion

Les méthodes de classification ont permis, en intégrant une année de mesures, de déterminer une structure spatiale qui représente le meilleur compromis quelles que soient les campagnes. L'analyse discriminante a permis, à l'intérieur de cette partition d'expliquer la contribution des périodes étudiées.

La répartition des nitrates est issue de deux phénomènes saisonniers: en hiver, les apports structurent l'étang selon un gradient Sud-Ouest à Nord-Est; en été, la consommation de la production biologique selon un gradient Est-Ouest. Pour l'ion ammonium, chacune des quatre campagnes de prélèvement est à l'origine de l'existence d'un groupe; chacun d'entre eux correspond à un processus écologique (relargage, apports, consommation, régénération). Les phosphates sont homogènes sur l'ensemble de l'étang hors des singularités locales et n'ont donc pas de structure spatiale.

L'analyse discriminante fait ressortir des points singuliers non différenciés par la classification à cause de la présence de la contrainte géographique. L'existence de ces points a trois interprétations possibles:

- localisation au niveau de la bordure de l'étang: la forme découpée en particulier dans la partie Nord-Est de l'étang (étang des Eaux Blanches, Crique de l'Angle) tend à isoler des stations à liens géographiques réduits. Deux stations ne peuvent être regroupées que si elles sont voisines, cette diminution de liens augmente le nombre de groupes possibles. L'analyse discriminante, sans contrainte spatiale, justifie l'existence de ces groupes où l'effet des mouvements des masses d'eau et des apports allochtones s'amplifie. L'ajout d'une contrainte géographique impose donc une analyse plus détaillée des régions confinées lorsqu'on utilise un échantillonnage systématique.

- localisation au niveau des frontières des groupes: les stations mal classées se situent aux frontières inter-groupes, dans le cas de l'ion ammonium.

- localisation au niveau d'apports ou de rejets: pour les trois sels nutritifs étudiés, les apports caractérisent des stations particulières, telle la station témoin du rejet du lagunage de Mèze (station 35).

Le découpage de l'étang a mis en évidence des zones où les perturbations provoquent une même structuration des sels nutritifs. Ces zones sont plus ou moins étendues, les cas extrêmes étant les points singuliers. Cette connaissance approfondie de la structure de l'étang permet de définir l'emplacement et la fréquence des prélèvements en adéquation avec le comportement de la lagune. L'effort d'échantillonnage est à augmenter au niveau des points singuliers, le maintien des quatre campagnes est important vu la diversité des répartitions de l'ion ammonium.

2 - 4 Définition de l'échelle spatiale de la phase d'échantillonnage du programme ECOTHAU

Pour chacune des variables à expliquer du programme, au nombre de 10, le traitement réalisé précédemment pour les sels nutritifs a été appliqué: la répartition spatiale des données (63 valeurs) analysée au moyen d'un variogramme expérimental et cartographiée, la délimitation de zones homogènes par l'application des techniques de groupements sous contraintes de contiguïté spatiale affinée à l'aide d'un algorithme de type "K-means" également sous contrainte de contiguïté spatiale. Nous avons obtenu pour chacune des variables, une zonation spatiale de l'étang. En choisissant une seule station par zone homogène pour chacune des variables étudiées, nous pouvons réduire le nombre de points de prélèvement soit l'effort et le coût de la collecte des données de la phase d'échantillonnage. Pour réaliser à bien cette étape, afin de perdre le minimum d'information, Legendre *et al* (1989) ont retenu une procédure apparentée au concept de consensus strict (Sokal & Rohlf, 1981). Les stations, dans un premier temps, sont rangées aléatoirement, pour éviter de favoriser certaines stations, car celles du début de liste sont préférentiellement choisies par cette méthode.

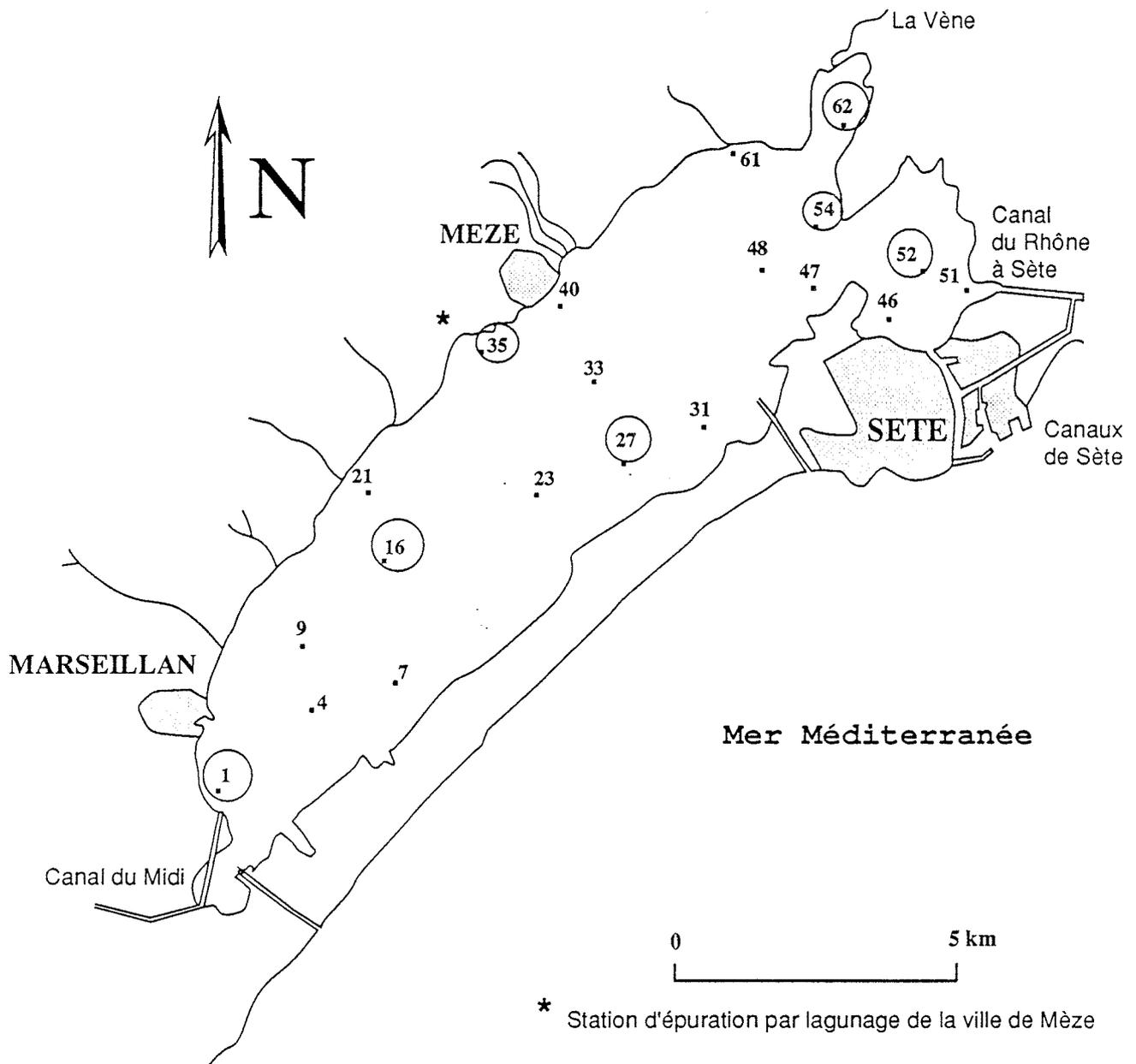


Figure 11 - Localisation des 20 stations de prélèvement. (stations temporelles cerciées).

Pour chaque variable, n stations sont réparties en k groupes. En lisant la liste des stations rangées aléatoirement, on choisit chaque station qui représente un groupe nouveau pour la variable 1, en faisant en sorte de maximiser le nombre de groupes différents pour les autres variables. Quand on atteint la fin de la liste, le procédé est répété pour la variable 2 et ainsi de suite pour être sur que tous les groupes de chaque nouvelle variable soient bien représentés dans le lot de stations retenues (annexe A)

Dans le cadre du programme ECOTHAU, 20 stations ont suffi à représenter tous les groupes des dix variables. Parmi ces stations, sept feront l'objet d'un suivi temporel lors de la phase d'échantillonnage (Figure 11)

Les 20 stations retenues sont bien représentatives de chacun des groupes caractérisant la structure spatiale des sels nutritifs, le pourcentage de représentativité varie de 16 à 100 en fonction des groupes et des éléments étudiés (Tableau 17).

GROUPES	NH ₄ ⁺			NO ₃ ⁻			PO ₄ ³⁻		
	SI	SR	SMC	SI	SR	SMC	SI	SR	SMC
1	21	7	-	19	4	-	37	6	-
2	15	4	1	4	2	-	3	1	1
3	12	2	-	17	3	1	11	7	2
4	12	5	2	13	7	-	6	3	3
5	1	1	-	8	6	-	6	3	2
6	2	1	-	1	1	-			

Tableau 17 - Résultats de la procédure de consensus strict concernant les sels nutritifs.

SI = Nombre initial de stations dans chacun des groupes, SR = Nombre de stations retenues pour la phase d'échantillonnage pour chacun des groupes, SMC = Nombre de stations dites "mal classées" par l'analyse discriminante parmi les stations retenues pour chacun des groupes.

Réalisée précédemment, l'analyse discriminante sur les nitrates, l'ion ammonium et les phosphates a révélé un nombre de stations dites "mal classées" pour chacun d'entre eux, respectivement 4, 11 et 17.

Parmi les 4 stations dites "mal classées" dans la structure spatiale des nitrates, une seule fait partie des 20 stations choisies. Appartenant au groupe 3, la station 35 doit sa singularité à sa proximité avec le rejet de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze. Sans remettre en cause la représentativité du groupe 3 pour la phase ultérieure du programme, l'étude de cette station particulière a son intérêt, permettant ainsi de quantifier les apports d'un rejet continental.

Parmi les 11 stations dites "mal classées" dans la structure spatiale de l'ion ammonium, trois font partie des 20 stations choisies. La station 27 appartient au groupe 2, les stations 31 et 54 au groupe 4. La localisation de ces trois stations aux frontières inter-groupes permettra l'évaluation des fluctuations existantes au niveau des limites des zones homogènes.

De part l'absence de structure spatiale pour les phosphates, le choix des vingt stations s'avère bon puisque ces dernières représentent bien le grand groupe stable et les singularités observées au niveau du rejet du lagunage de Mèze.

3 - ETUDE DE LA VARIABILITE TEMPORELLE DES SELS NUTRITIFS AU SEIN DE L'ETANG DE THAU

Comme la composante spatiale, la composante temporelle a son importance dans l'analyse des données écologiques et dans l'établissement d'un plan d'échantillonnage menant à la collecte d'information. Si le cadre spatial correspond aux contacts entre les organismes et les facteurs environnementaux, le cadre temporel correspond aux délais d'action et aux processus d'évolution (Frontier, 1977).

Les évolutions temporelles sont généralement mieux étudiées par rapport aux évolutions spatiales. Toutefois, les "macrophénomènes" c'est à dire ceux relatifs à l'année ou aux saisons constituent l'essentiel des études temporelles (Sfriso, 1986; Delmas & Tréguer, 1983), les fractions limitées dans le temps telles que le jour ou l'heure sont plus rarement étudiées. Sur l'étang de Thau, les observations réalisées par l'ISTPM (Tournier *et al*, 1982) dans un cadre spatial limité (11 stations localisées essentiellement dans les parcs conchylicoles) s'intéressent aux variations moyennes de plusieurs paramètres au cours de six années de mesures et permettent ainsi d'établir des moyennes mensuelles comme valeur représentative d'une période lissant ainsi les années ou les conditions exceptionnelles. En effet, l'évolution d'un paramètre dans le temps est souvent soumise à des variations rapides dépendant étroitement des conditions particulières de prélèvement: absence ou présence de vent, heure de la journée, état de la couverture nuageuse... L'établissement de moyennes annuelles permet de palier cette variabilité. Toutefois, l'étude de plusieurs échelles d'observation temporelle (année, mois, jour, heure) joue un rôle primordial dans le choix du type d'échantillonnage en quantifiant la variabilité existante à chacun des niveaux d'observation. Une fois connue, cette variabilité peut être réduite afin de donner des valeurs bien représentatives de la période étudiée. De plus, l'étude de différents paramètres à divers pas de temps montre l'existence ou pas de cycles annuels, mensuels, journaliers ou nycthéméraux permettant ainsi l'analyse et l'interprétation des données quant à leur structure temporelle. Le choix entre l'établissement de valeurs moyennes ou l'analyse de la variabilité des mesures est induit par la divergence des objectifs existante entre les diverses études.

Le travail réalisé ici, s'intéresse à l'évolution des sels nutritifs au sein de l'étang de Thau, au niveau mensuel, journalier et horaire. Les stations de prélèvement choisies se situent en pleine eau, en zone conchylicole et proche d'un rejet continental. La diversité dans la localisation des stations ainsi que dans le choix des échelles d'observation temporelle permettra d'étudier des évolutions à priori différentes, d'expliquer les facteurs qui les induisent et de définir un type d'échantillonnage réduisant la variabilité des observations pour la phase d'échantillonnage du programme Ecothau.

3 - 1 - Stratégie de prélèvement

Parmi les 63 stations du plan d'échantillonnage spatial, trois ont fait l'objet d'étude au niveau temporel: la station 27 dans le Grand Etang, la station 16 dans la zone C des tables conchylicoles et la station 35 dans le lieu-dit "la conque" près du rejet de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze (Figure 12).

Les campagnes mensuelles ont lieu une fois par mois pendant 13 mois, les prélèvements sont réalisés entre 8 heures et 10 heures du matin.

Les campagnes journalières ont lieu une fois par jour pendant 15 jours, en hiver du 26 janvier 87 au 9 février 87, une fois au printemps du 11 au 25 mai 87. Les prélèvements sont réalisés entre 8 heures et 10 heures du matin.

Les campagnes horaires ont lieu toutes les deux heures pendant trois jours, une fois en hiver du 28 au 30 janvier 87, une fois au printemps du 13 au 15 mai 87. Les prélèvements débutent le premier jour à 8 heures du matin et finissent le troisième jour à la même heure.

Pour chacune des campagnes, trois profondeurs sont étudiées, en surface (S: à 50cm sous la surface), à un niveau intermédiaire (I: à 2m sous la surface) et au fond (F à 1m au dessus du fond) uniquement aux stations 16 et 27 car la station 35 est peu profonde (1.50m environ).

L'analyse de variance hiérarchisée, réalisée sur les mêmes stations lors de l'étude préliminaire (cf chapitre 2-4) a montré la faible variabilité du niveau inter-profondeurs permettant ainsi de conclure que l'étude spatiale pouvait être réalisée en ne considérant qu'une seule profondeur. Temporellement, l'analyse de trois profondeurs pour ces stations constitue un effort d'échantillonnage moindre que pour les campagnes spatiales et permettent de généraliser au niveau du temps, le manque de stratification des sels nutritifs au sein de l'étang. Les histogrammes réalisés sur les trois profondeurs, aux deux stations, pendant les diverses campagnes ne montrent pas de différences significatives entre les trois niveaux pour chacun des sels nutritifs étudiés. Des exemples d'histogrammes sont donnés dans la figure 13. L'influence des sédiments dans la distribution de l'ion ammonium et des phosphates n'apparaît pas. Le prélèvement de fond réalisé entre 0 et 1 mètre de la surface des sédiments se fait dans la colonne d'eau où le mélange des nutriments provenant du substrat est déjà réalisé. Nous ne considérerons par la suite qu'une seule profondeur: la surface, dans l'explication des évolutions temporelles des sels nutritifs.

3 - 2 - Méthodes statistiques

L'étude des séries temporelles des teneurs en sels nutritifs à chaque station a pour but de mettre en évidence l'existence ou non de séquences distinctes dans la succession temporelle ainsi que l'organisation de ces séquences. L'analyse des graphes: concentration des sels nutritifs en fonction du temps permet la visualisation de ces séquences ainsi que leur interprétation.

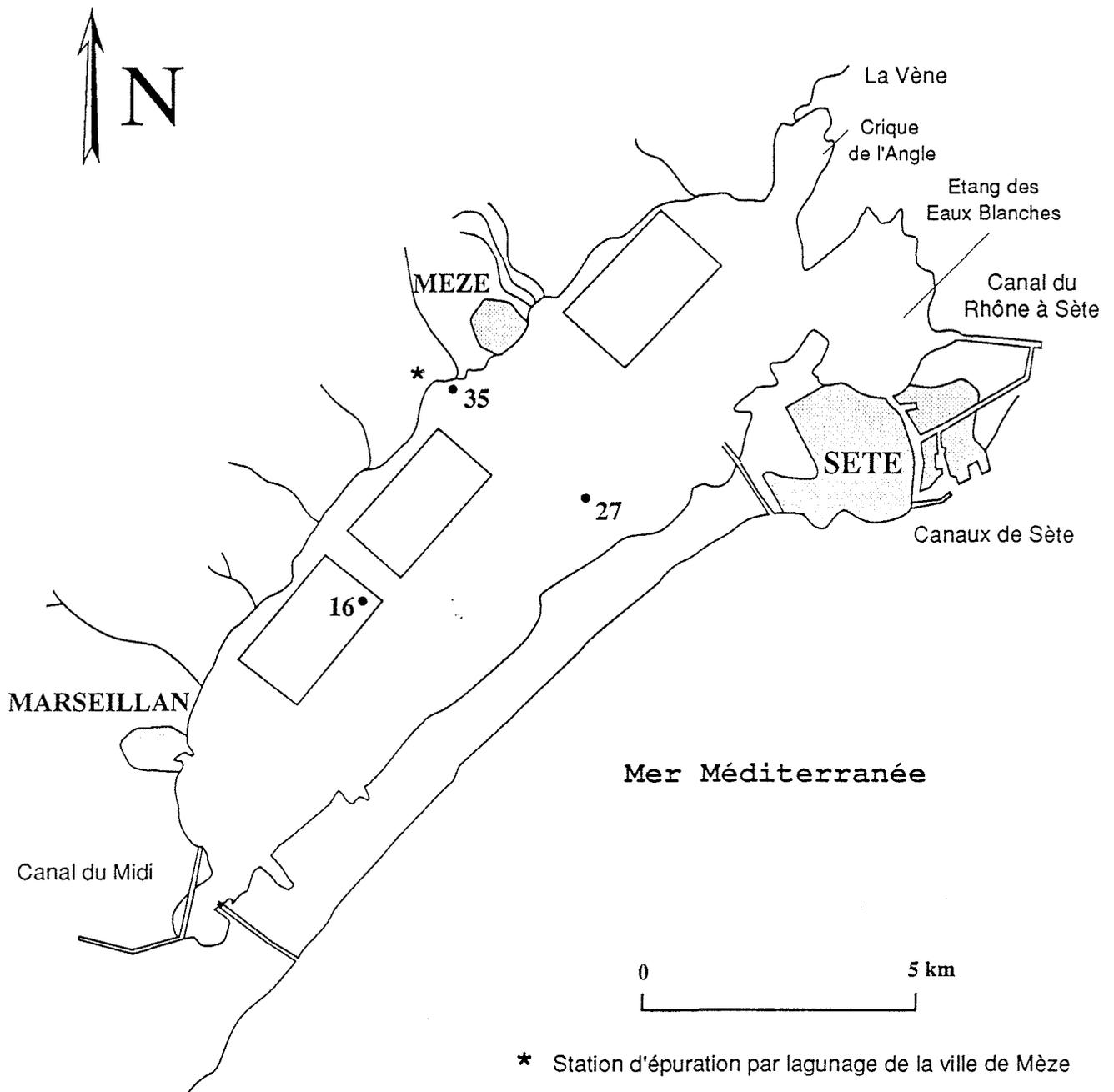
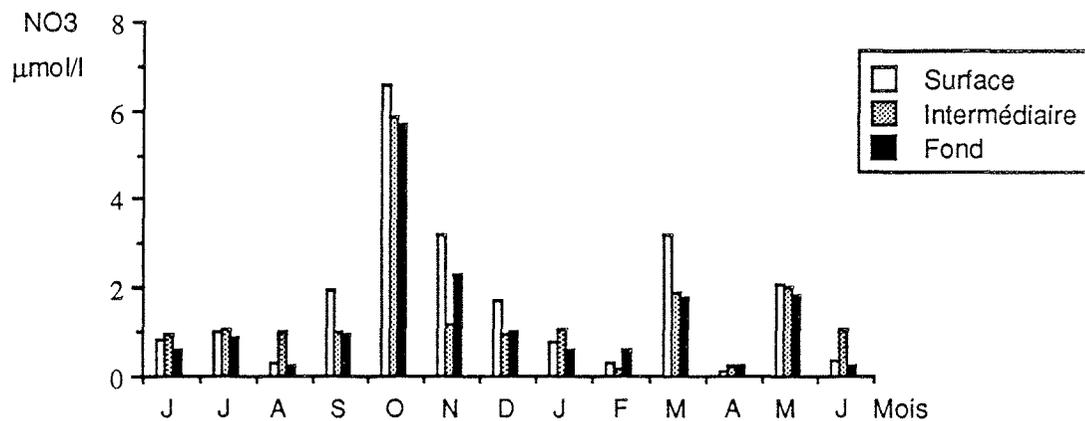
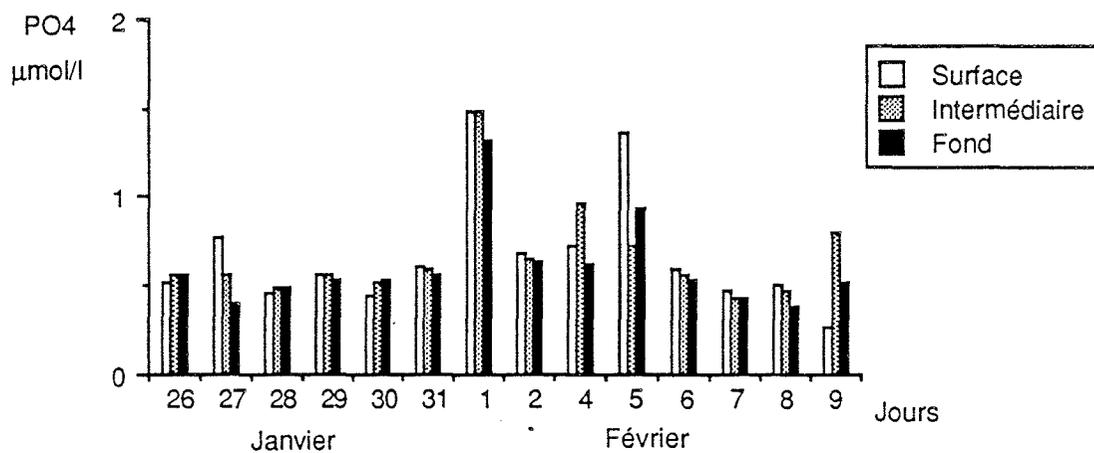


Figure 12 - Localisation des 3 stations de prélèvement du pré-échantillonnage temporel.

Evolution mensuelle des nitrates à la station 27
(données enregistrées sur trois profondeurs)



Evolution journalière des phosphates à la station 16 (hiver 87)
(données enregistrées sur trois profondeurs)



Evolution journalière de l'ion ammonium à la station 27 (été 87)
(données enregistrées sur trois profondeurs)

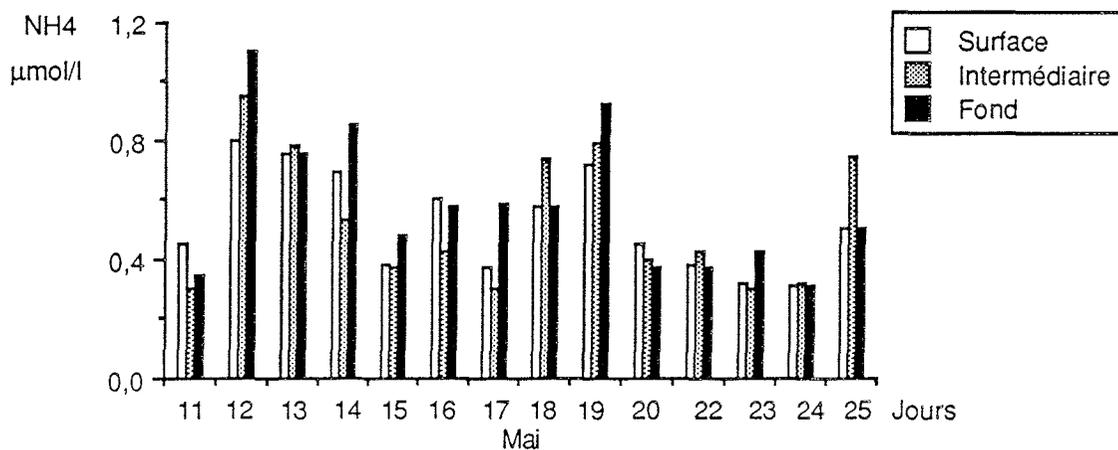


Figure 13 - Histogrammes des teneurs en sels nutritifs en fonction de la profondeur.

La recherche d'éventuels phénomènes périodiques se fait à l'aide de la méthode de groupements chronologiques (Legendre *et al*, 1985). Cette méthode est basée sur un processus de groupements hiérarchiques à liens intermédiaires (un niveau de connexité de 50% a été utilisé) prenant en compte une contrainte de contiguïté temporelle: des paires de valeurs ou de groupes de valeurs ne sont fusionnées que si elles ont satisfait à un critère statistique, à un niveau de signification prédéterminé alpha, basée sur une distribution obtenue par permutations répétées de la matrice de distances (Progiciel R, Legendre, 1985). Pour utiliser le groupement chronologique, il faut au préalable obtenir une mesure d'association des échantillons entre eux. La matrice d'association entre les échantillons a été obtenue par le calcul du coefficient de similarité de Gower (Legendre & Legendre, 1984).

L'analyse des variations temporelles s'appuie sur le calcul des coefficients de variation de chaque série chronologique.

3 - 3 - Evolution mensuelle des sels nutritifs aux stations 16 et 27.

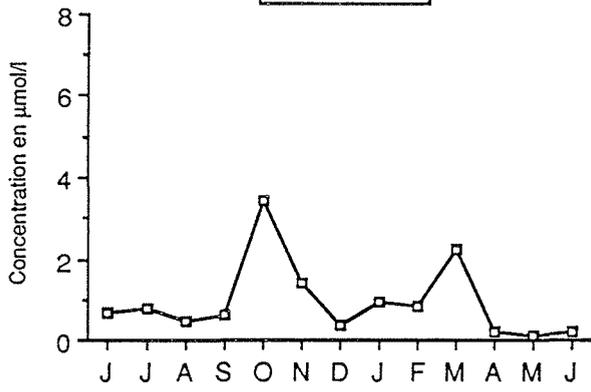
Pour chacun des éléments étudiés, les évolutions mensuelles enregistrées aux stations 16 et 27 sont similaires (Figure 14).

L'évolution mensuelle des nitrates s'organise suivant un cycle saisonnier. La méthode de groupement chronologique permet de distinguer trois séquences à la station 16 et quatre à la station 27 (pour un niveau de probabilité: $\alpha = 0.25$) (Figure 15). A la station 16, la séquence automnale et hivernale caractérisée par de fortes concentrations en nitrates ($3 \text{ à } 6 \mu\text{mol.l}^{-1}$) est encadrée par deux séquences, l'une estivale, l'autre printanière où les concentrations en nitrates sont plus faibles ($0.5 \text{ à } 1 \mu\text{mol.l}^{-1}$). A la station 27, la séquence automnale a été différenciée de la séquence hivernale créant ainsi quatre périodes différentes dans l'évolution mensuelle des nitrates. Un examen plus détaillé montrent des maxima plus importants à la station 27. La principale source de nitrates: les apports allochtones proviennent en ces périodes du bassin nord-est de l'étang. De part les conditions hydrauliques du milieu et la situation géographique des deux stations, l'influence de ces apports est plus importante à la station 27 qu'à la station 16 plus lointaine et protégée par les parcs conchylicoles qui l'entourent.

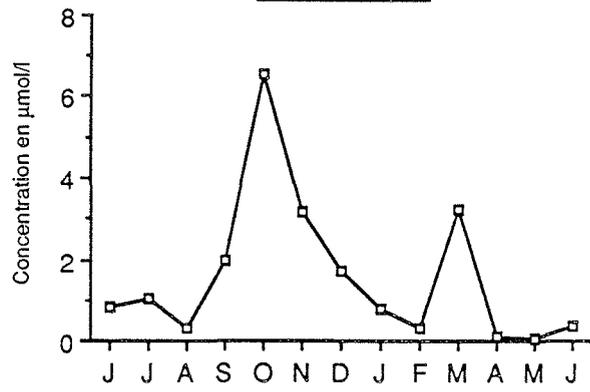
L'évolution mensuelle de l'ion ammonium s'organise aussi suivant un cycle saisonnier (Figure 14). La méthode de groupement chronologique permet de distinguer trois séquences à la station 16 et 27 (pour un niveau de probabilité: $\alpha = 0.20$) (Figure 15). La séquence automnale caractérisée par de très fortes teneurs en ion ammonium ($3 \text{ à } 6 \mu\text{mol.l}^{-1}$) est encadrée par une séquence estivale et une séquence englobant l'hiver et le printemps où les teneurs en ion ammonium sont plus faibles ($0.5 \text{ à } 2 \mu\text{mol.l}^{-1}$). Les maxima enregistrés en automne proviennent d'une régénération de l'ion ammonium essentiellement par relargage du sédiment, ce phénomène d'apport interne à la lagune concerne l'ensemble des stations de prélèvement. Par contre, les apports allochtones hivernaux influençant l'évolution mensuelle des nitrates et la répartition spatiale de l'ion ammonium en février 87 semblent avoir moins d'impact sur les deux stations temporelles étudiées.

□ NITRATES

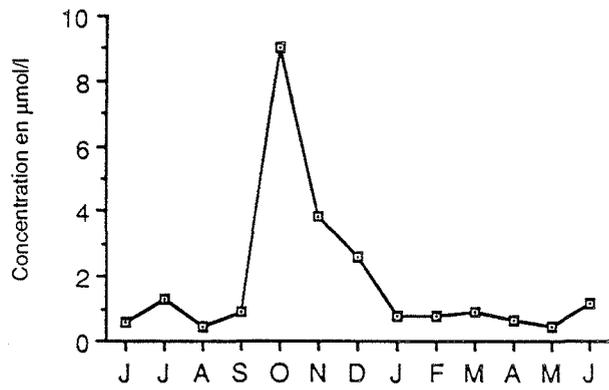
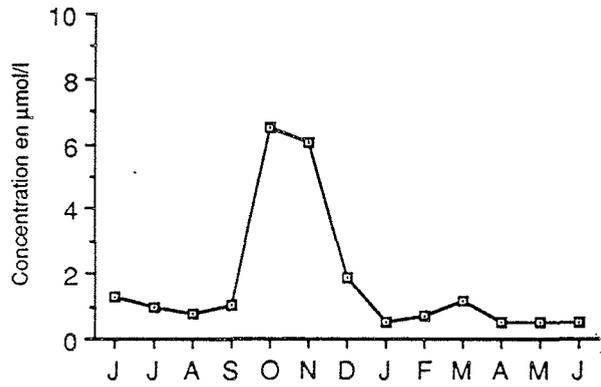
STATION 16



STATION 27



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

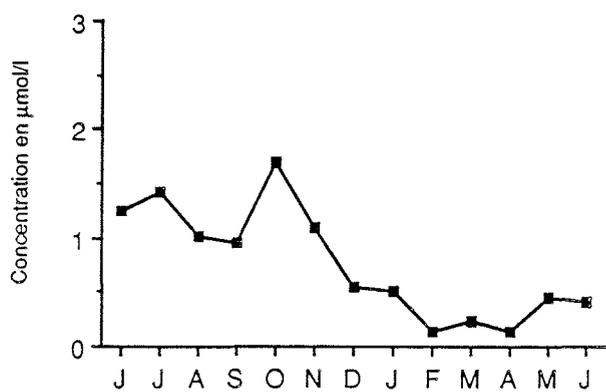
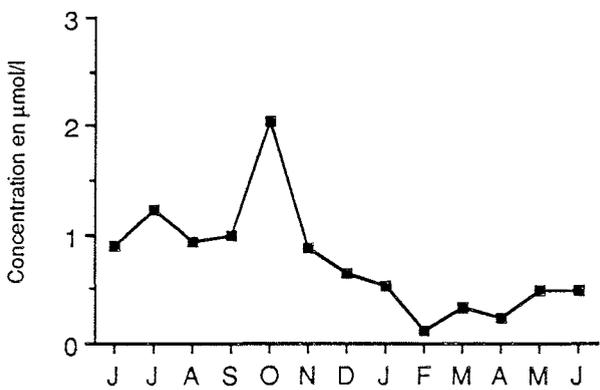


Figure 14 - Evolution mensuelle des sels nutritifs aux stations 16 et 27.

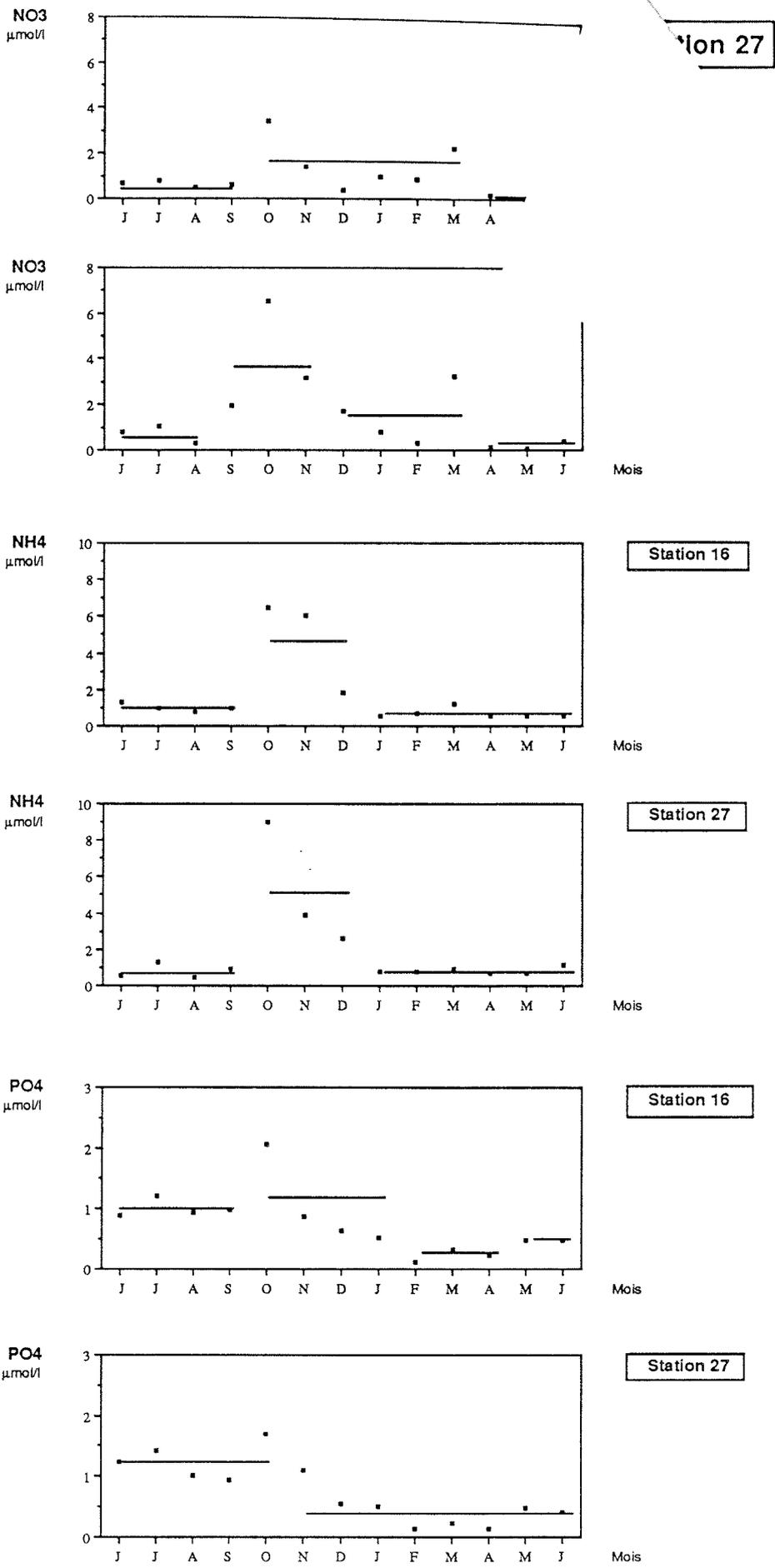


Figure 15 - Evolution temporelle à l'échelle mensuelle des concentrations en sels nutritifs et résultats du groupement chronologique aux stations 16 et 27.

L'évolution mensuelle des phosphates s'organise aussi suivant un cycle saisonnier (Figure 14). La méthode de groupement chronologique permet de distinguer quatre séquences à la station 16 et deux séquences à la station 27 (pour un niveau de probabilité: $\alpha = 0.20$) (Figure 15). A la station 16, les quatre séquences correspondent aux quatre saisons: les séquences estivales et automnales se caractérisent par de fortes teneurs en phosphates ($1 \text{ à } 2 \mu\text{mol.l}^{-1}$), les séquences hivernales et printanières par de faibles teneurs ($0.1 \text{ à } 0.6 \mu\text{mol.l}^{-1}$). A la station 27, les quatre séquences observées précédemment ont été regroupées deux à deux: l'été et l'automne: périodes riches en phosphates, l'hiver et le printemps: périodes pauvres en phosphates.

L'étude mensuelle vient conforter les évolutions observées lors des quatre campagnes spatiales.

Temporellement, les composés azotés évoluent de façon similaire:

- en hiver, l'azote minéral est abondant (en majorité constitué d'azote nitrique)
- au printemps, l'apparition de blooms planctoniques est à l'origine de la brusque chute de l'azote, aussi bien pour l'azote ammoniacal consommé préférentiellement que pour l'azote nitrique
- en été, les nitrates sont toujours absents, seul l'ion ammonium produit par régénération directe (excrétion des coquillages) ou indirecte (relargage du sédiment) apparait
- en automne, le brassage des eaux et la remise en suspension des sédiments dus aux tempêtes automnales, les précipitations et les apports allochtones permettent la reconstitution du stock hivernal en azote minéral.

Les phosphates évoluent différemment. Les maxima estival et automnal enregistrés sont dus aux phénomènes de relargage activés en été par la montée en température des sédiments riches en matière organique et en automne par le brassage de la colonne d'eau sous l'action des vents. Les apports allochtones dus aux précipitations sont aussi à l'origine d'un enrichissement de l'étang en phosphates. La biomasse phytoplanctonique est responsable des minima printaniers.

3 - 4 - Evolution journalière des sels nutritifs aux stations 16 et 27.

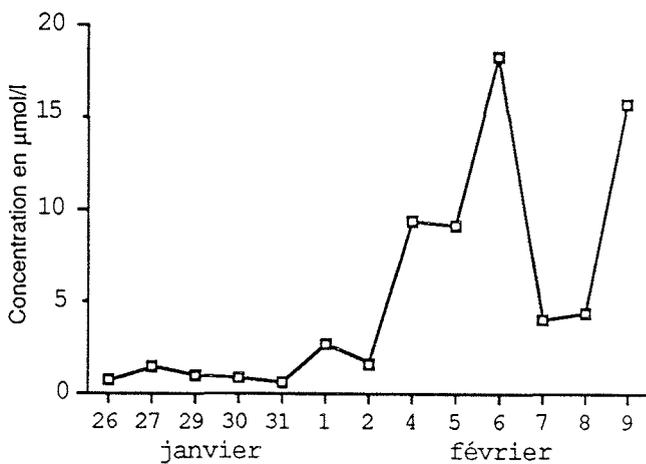
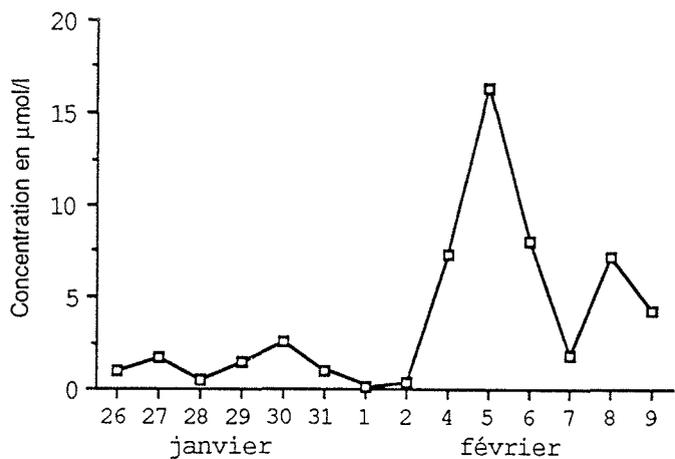
La campagne journalière d'hiver du 26 janvier au 9 février, inclue dans les quinze jours de prélèvements un phénomène d'apport intense en sels nutritifs aux deux stations étudiées (Figure 16). La pluviométrie était très importante lors de cette campagne, 65 à 82% de la hauteur cumulée entre le premier janvier et le 6 février est tombée entre le 2 et le 4 février. Les apports continentaux ont été quantifiés approximativement à 8 millions de mètres cube (soit 3% du volume minimal de l'étang) dans la journée du 3 février 1987 (Millet, 1987).

Les teneurs en nitrates de l'ordre de $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pendant la première semaine d'échantillonnage ont été multipliées par 7 à la station 16 et par 10 à la station 27 dans la deuxième semaine (Tableau 18).

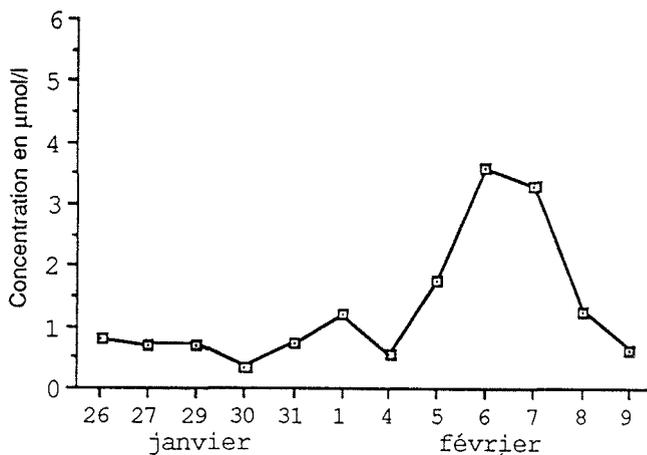
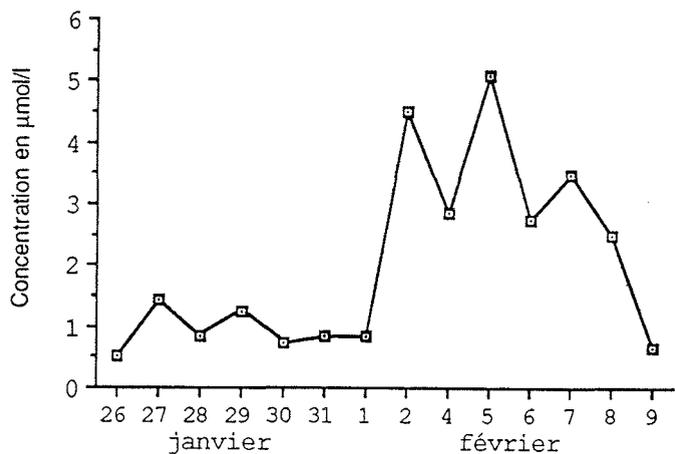
Station 16

Station 27

□ NITRATES



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

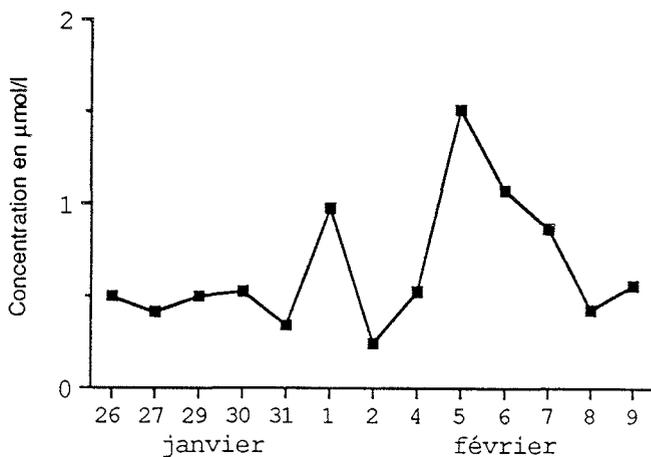
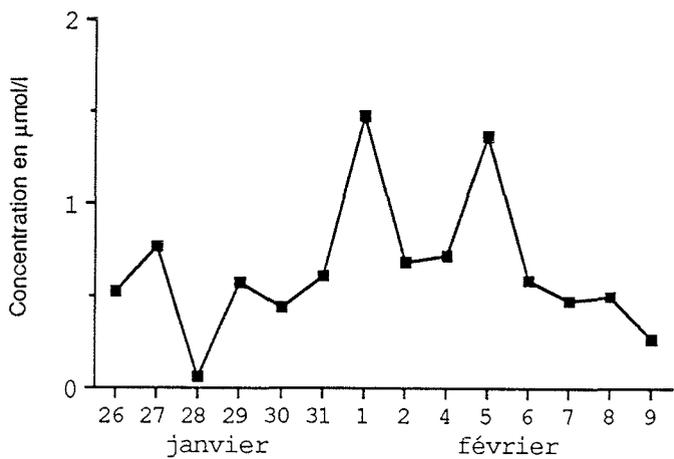
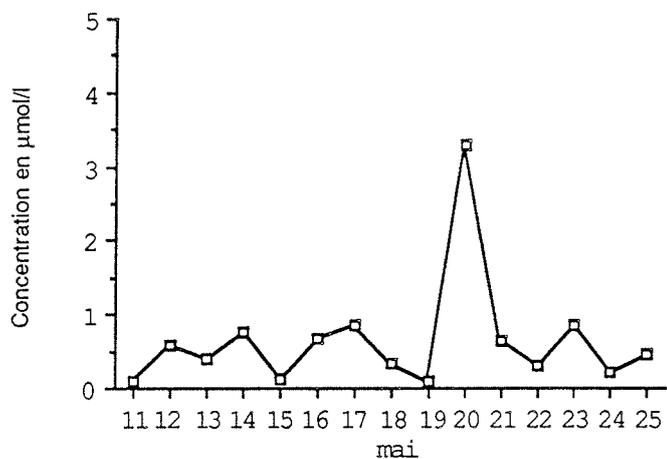


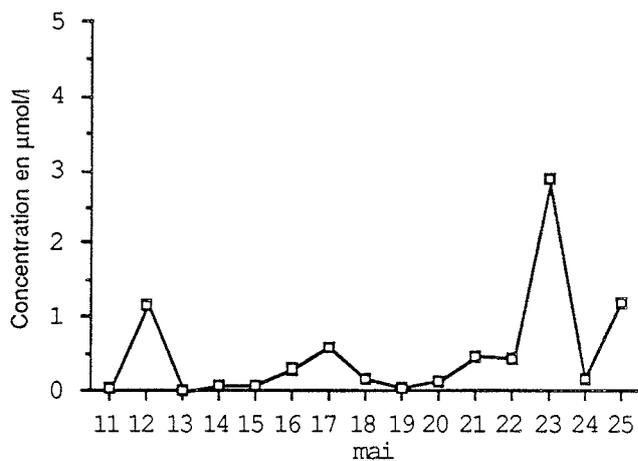
Figure 16 - Evolution journalière des sels nutritifs aux stations 16 et 27 (Hiver 87).

Station 16

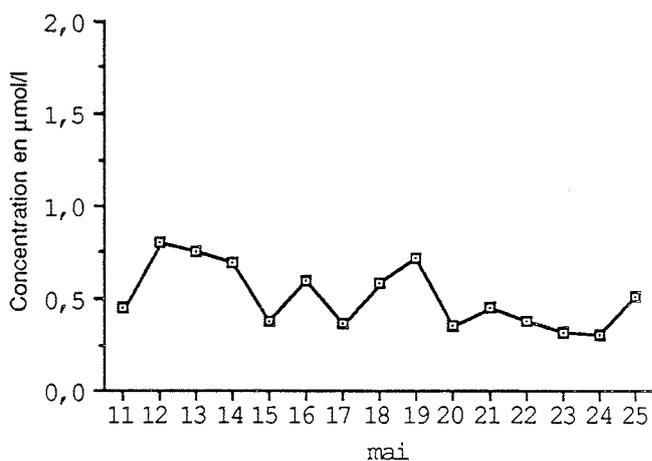
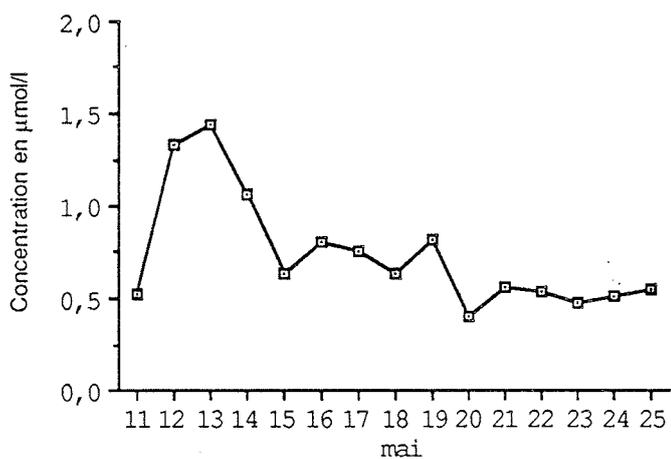
□ NITRATES



Station 27



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

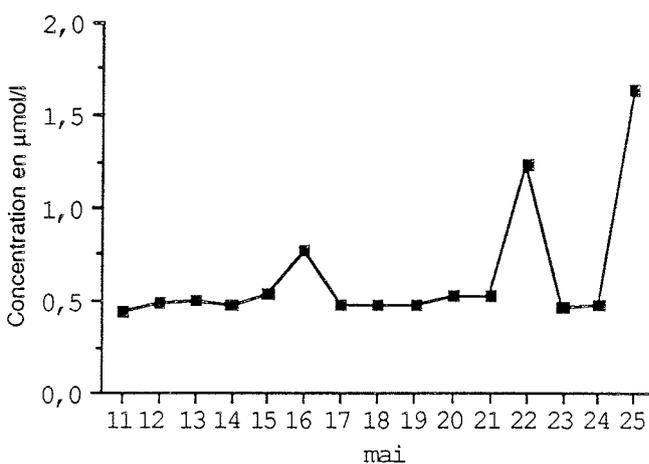
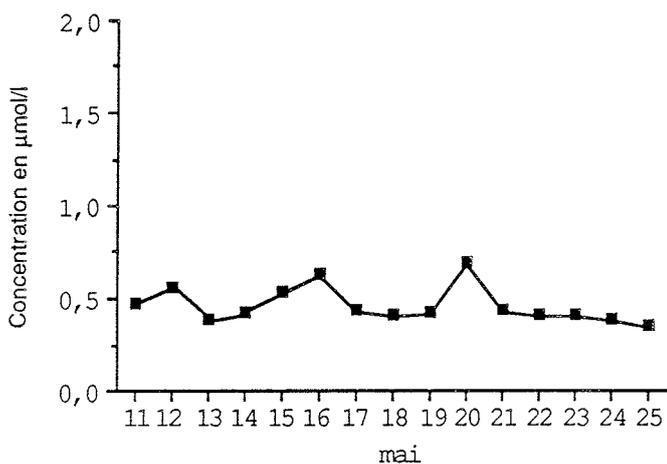


Figure 17 - Evolution journalière des sels nutritifs aux stations 16 et 27 (printemps 87).

Les teneurs en ion ammonium ont elles aussi varié en l'espace de quelques jours de $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ à environ $3 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pour la station 16 et à $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pour la station 27 (Tableau 18).

STATIONS	NITRATES		ION AMMONIUM		PHOSPHATES	
	16	27	16	27	16	27
<i>Du 26 janvier au 1 février</i>						
Moyenne ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	1.07	1.31	0.92	0.74	0.63	0.50
Ecart Type	0.75	0.70	0.29	0.25	0.39	0.21
Minimum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	0.18	0.55	0.50	0.33	0.06	0.24
Maximum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	2.58	2.71	1.44	1.19	1.48	0.98
<i>Du 2 février au 9 février</i>						
Moyenne ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	7.52	10.16	3.10	1.84	0.65	0.82
Ecart Type	4.49	5.34	1.34	1.19	0.32	0.37
Minimum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	1.85	1.58	0.65	0.56	0.27	0.43
Maximum ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	16.38	18.34	5.07	3.58	1.37	1.51

Tableau 18 - Paramètres statistiques simples caractérisant les deux semaines de prélèvement journalier en hiver 1987.

Cet apport de nutriments n'a pas d'impact sur les teneurs en phosphates à la station 16, les moyennes calculées sur les deux semaines sont semblables. Une légère influence apparaît à la station 27 où les teneurs en phosphates semblent plus élevées lors de la deuxième semaine de prélèvement (Tableau 18).

La campagne journalière de printemps du 11 au 25 mai 1987 se caractérise par une pluviométrie nulle et une situation de vent Ouest Nord-Ouest d'intensité moyenne à faible.

Pour les nitrates, les teneurs moyennes enregistrées sont faibles pour les deux stations (0.5 à $0.6 \mu\text{mol.l}^{-1}$). Toutefois, les évolutions temporelles observées à ces deux stations sont différentes: les teneurs mesurées sont relativement stables avec un pic le 20 mai à la station 16 et le 23 mai à la station 27, sans pour autant que l'on puisse expliquer d'où proviennent ces maxima (Figure 17).

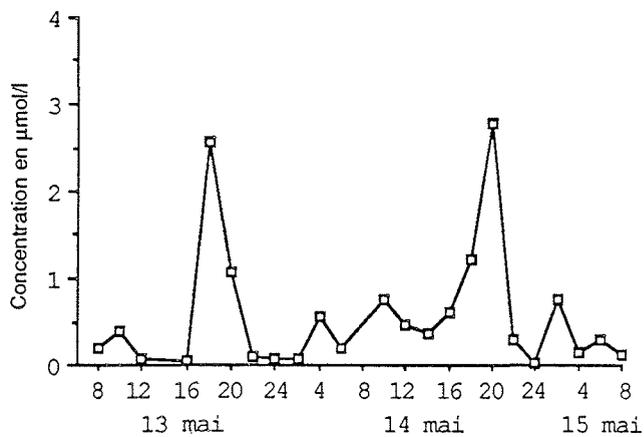
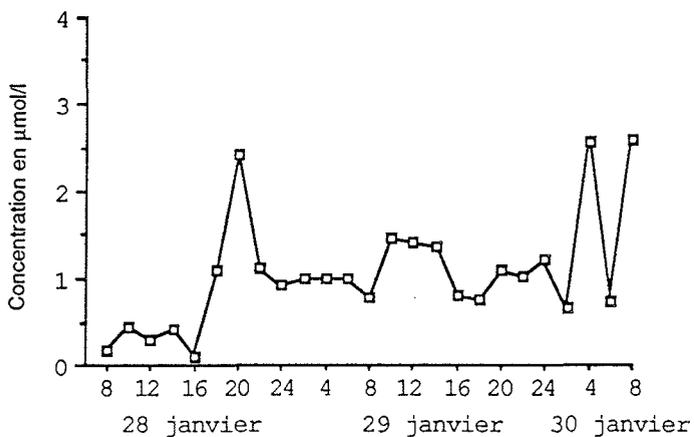
Les teneurs en ion ammonium évoluent plus régulièrement (Figure 17), les concentrations moyennes varient de $0.74 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pour la station 16 à $0.51 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pour la station 27. La présence des tables conchylicoles pourrait être à l'origine d'un léger relargage en ion ammonium en provenance des sédiments riches en matière organique.

L'évolution journalière des phosphates (Figure 17) est stable à la station 16, les teneurs oscillent autour de $0.5 \mu\text{mol.l}^{-1}$ avec une moyenne de $0.47 \mu\text{mol.l}^{-1}$ et un écart type à la moyenne très faible de 0.09 . Il en est de même pour la station 27 avec toutefois deux maxima enregistrés en fin de campagne, faisant ainsi augmenter la moyenne à $0.63 \mu\text{mol.l}^{-1}$ et l'écart type à 0.34 .

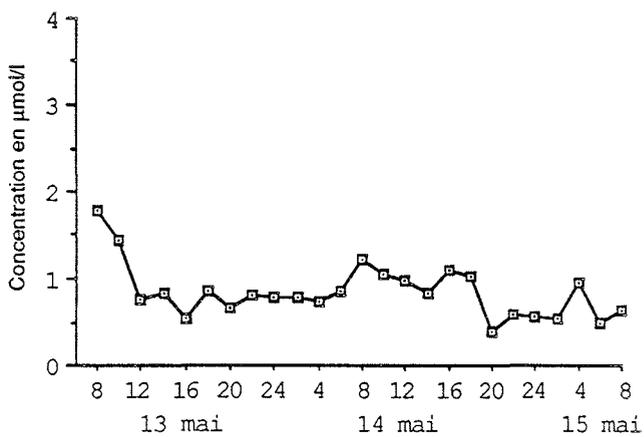
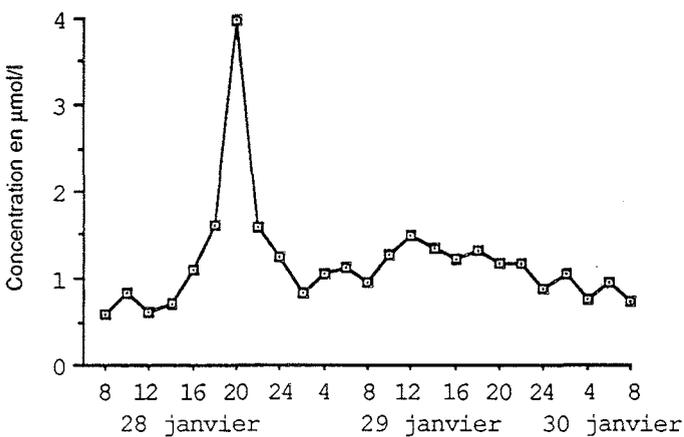
HIVER 87

PRINTEMPS 87

□ NITRATES



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

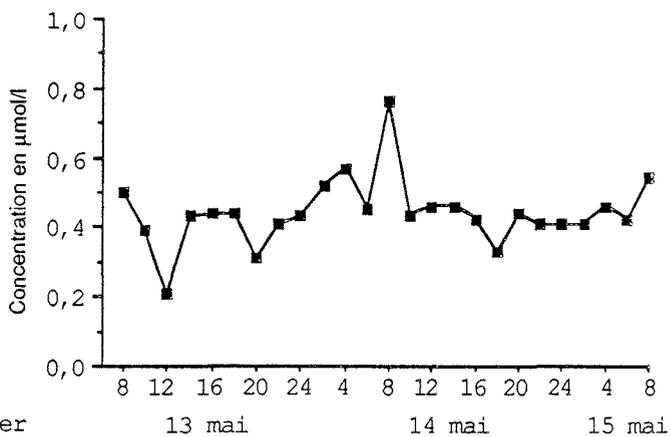
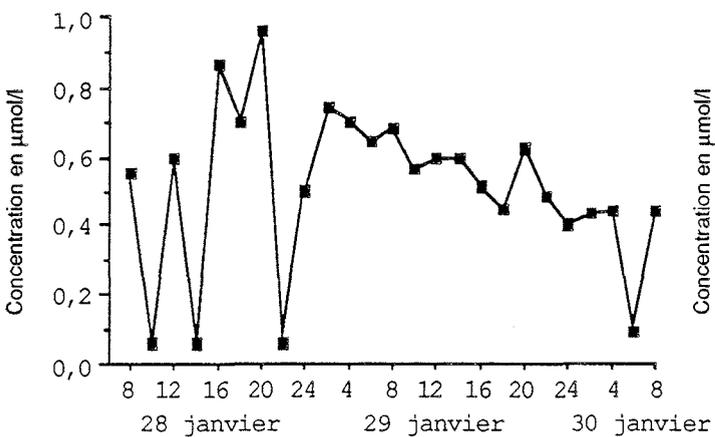


Figure 18 - Evolution bi-horaire des sels nutritifs à la station 16.

Lors de cette étude temporelle à l'échelle journalière, deux types d'évolution ont été mis en évidence:

- en janvier et février 87, la campagne a inclu un phénomène d'apport massif en sels nutritifs au sein de l'étang. En quelques jours, les teneurs en sels nutritifs ont décuplé.
- en mai 87, les évolutions enregistrées sont stables et monotones. Les principales causes en sont le calme des conditions climatiques et les faibles teneurs en nutriments, essentiellement consommés par la biomasse phytoplanctonique croissante.

3 - 5 - Evolution bi-horaire des sels nutritifs aux stations 16 et 27.

Pour des raisons matérielles, la station 27 située en pleine eau n'a pu être échantillonnée de nuit, les données recueillies au cours des deux journées sont stables pour chacun des éléments étudiés .

La campagne bi-horaire hivernale (Figure 18) a été réalisée le 28, 29 et 30 janvier 87 dans la première semaine de la campagne journalière c'est à dire en période calme. Mis à part quelques maxima, l'évolution des nitrates et de l'ion ammonium est assez stable dans le temps. Par contre, les phosphates présentent une évolution en dent de scie le premier jour de mesure, non répétitive le deuxième jour de mesure.

La campagne bi-horaire printanière (Figure 18) a été réalisée le 13, 14 et 15 mai 87. Les nitrates sont caractérisés par de faibles teneurs et deux pics entre 18 et 20 heures pour les deux jours de prélèvements. Ce rythme régulier pourrait provenir d'une baisse d'activité biologique à ce moment de la journée. L'évolution de l'ion ammonium et des phosphates est très stable, sans cycle horaire bien défini.

L'étude temporelle à l'échelle bi-horaire n'apporte pas d'informations essentielles sur l'évolution des sels nutritifs. Aucun cycle ou presque n'a pu être mis en évidence. A part quelques anomalies pour les phosphates lors de la campagne d'hiver, l'échelle horaire ne semble pas être une source de variabilité temporelle importante, vu la stabilité des résultats obtenus.

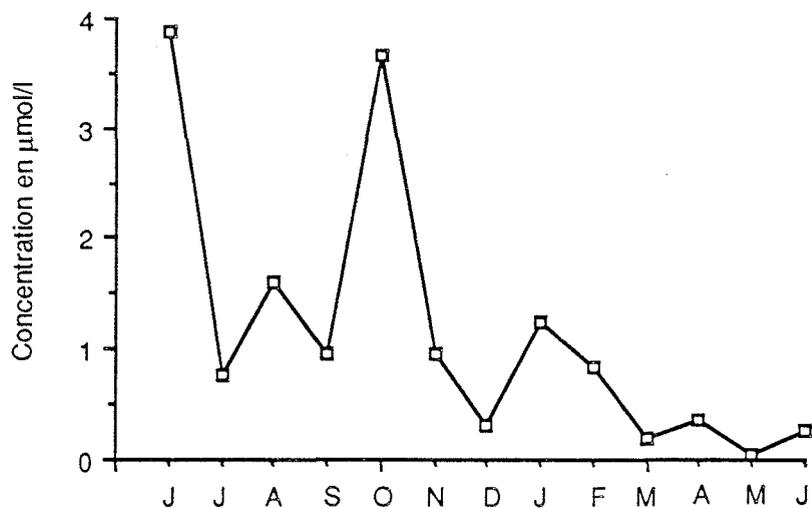
3 - 6 - Evolution temporelle des sels nutritifs à la station 35.

De part sa situation géographique, la station 35 est soumise d'une part aux fluctuations en sels nutritifs de l'ensemble de l'étang mais aussi aux apports en nutriments issus du rejet de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze.

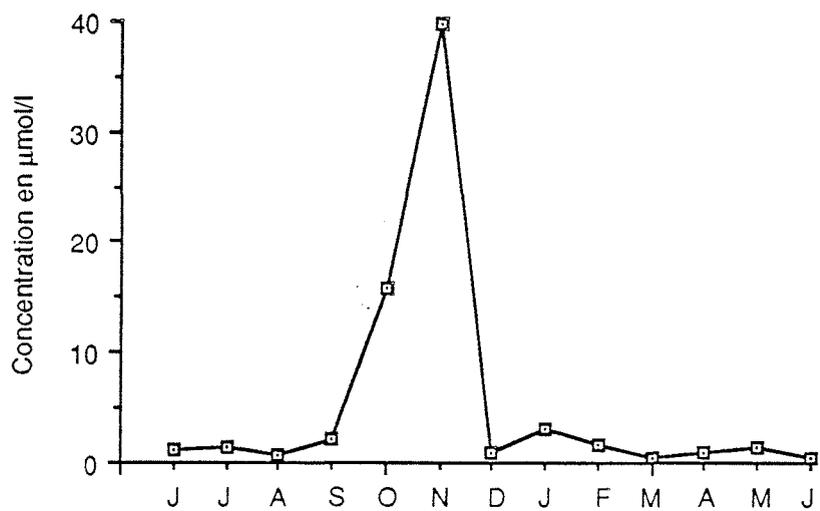
*** Evolution mensuelle**

L'évolution mensuelle des nitrates, ion ammonium et phosphates à la station 35 (Figure 19) est pratiquement semblable à celles observées aux stations 16 et 27.

□ NITRATES



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

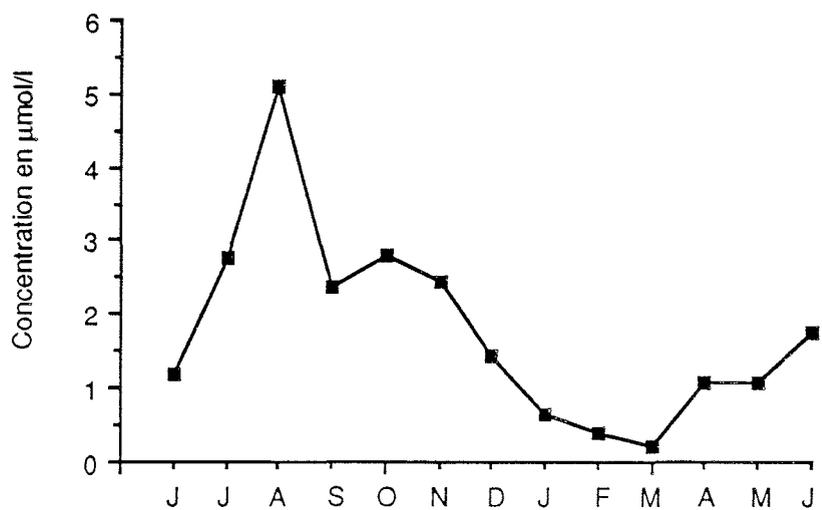
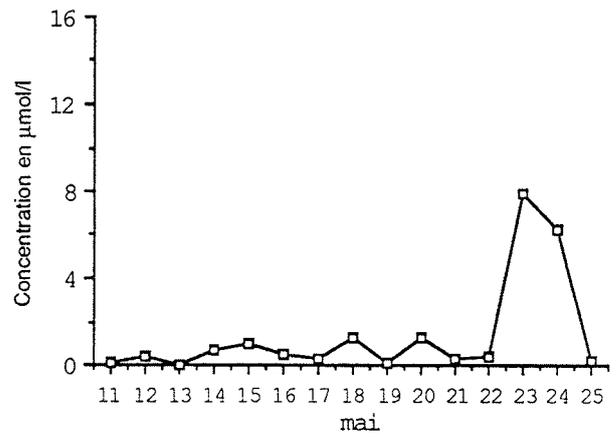
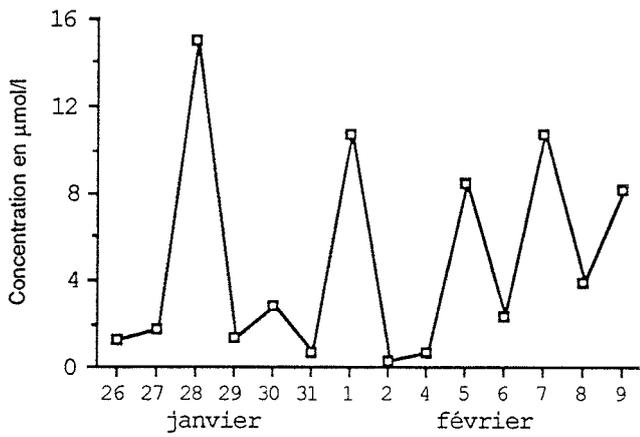


Figure 19 - Evolution mensuelle des sels nutritifs à la station 35.

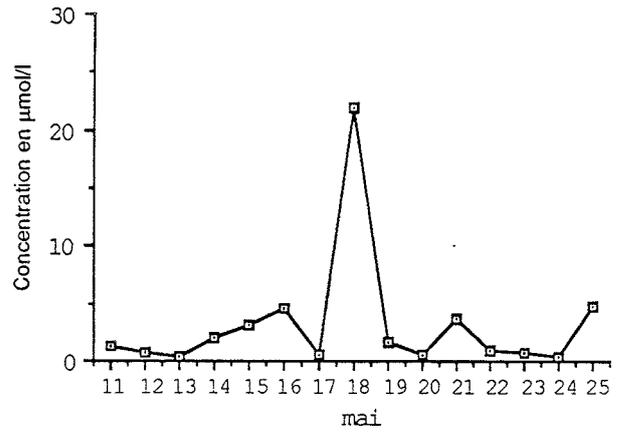
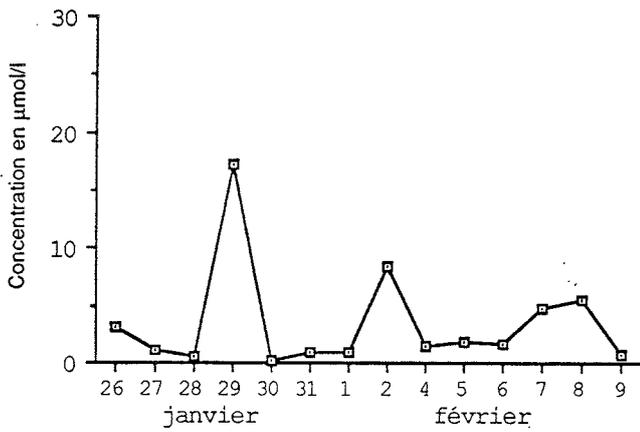
HIVER 87

PRINTEMPS 87

□ NITRATES



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

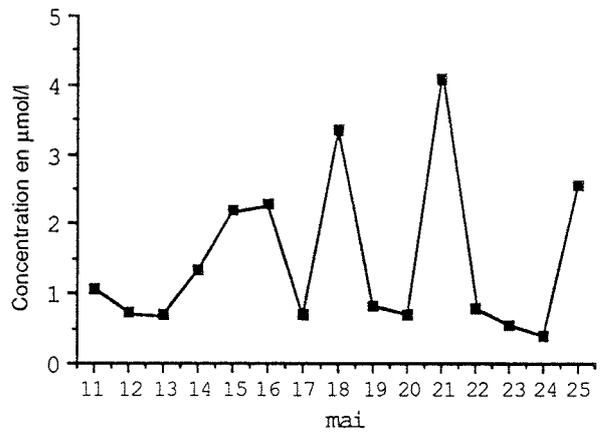
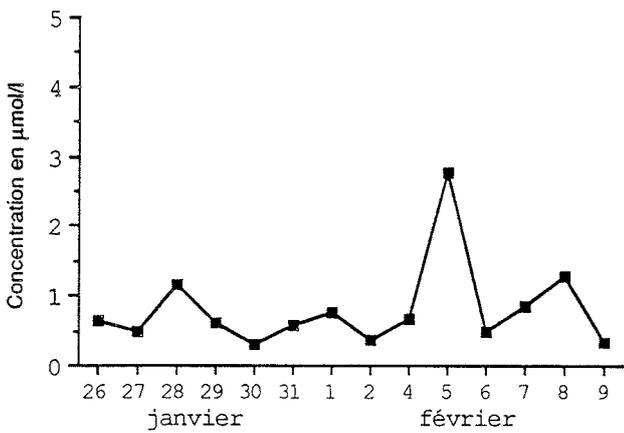


Figure 20 - Evolution journalière des sels nutritifs à la station 35.

Les nitrates présentent des maxima en automne et en hiver du même ordre de grandeur que ceux mesurés sur l'étang. Toutefois, le mois de juin se caractérise par des valeurs quatre fois plus élevées à la station 35 qu'aux stations 16 et 27 ($\max_{35} = 4 \mu\text{mol.l}^{-1}$, $\max_{16,27} < 1 \mu\text{mol.l}^{-1}$). L'effluent de la station d'épuration rejette en tant que composés azotés inorganiques, uniquement de l'azote ammoniacal. En période estivale, face à l'augmentation du nombre d'habitants des communes de Mèze et de Loupian, l'ion ammonium est libéré en fortes concentrations dans la Conque. Aussitôt transformées en nitrates par nitrification, les teneurs azotées mesurées à la station 35 correspondent essentiellement à l'azote nitrique.

L'ion ammonium présente un profil d'évolution avec un maximum automnal pour les trois stations étudiées 35, 16 et 27 avec toutefois un facteur 4 entre les teneurs mesurées à la station 35 et aux stations 16 et 27 ($\max_{35} = 40 \mu\text{mol.l}^{-1}$, $\max_{16,27}$ entre 8 et $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$). L'apport de l'effluent de la station d'épuration est prédominant, cette période automnale correspondant aux arrivées massives dans les bassins du lagunage d'eau de lessivage des caves viticoles.

Pour les phosphates, l'augmentation de la population en période estivale est à l'origine du facteur 5 enregistré entre les teneurs des mois de juin, juillet et août à la station 35 ($5 \mu\text{mol.l}^{-1}$) et celles des mêmes mois aux stations 16 et 27 ($1 \mu\text{mol.l}^{-1}$). Les maxima en automne et les minima en hiver et au printemps se retrouvent pour les trois stations.

L'évolution mensuelle existante au niveau de l'étang se retrouve immanquablement au niveau de la station 35. L'influence de l'apport continental provenant du rejet de la station d'épuration a toutefois un impact sur les teneurs en sels nutritifs enregistrés à la station 35.

* *Evolution journalière*

En ce qui concerne l'étude journalière, aucune similitude n'apparaît entre les évolutions à la station 35 et aux stations 16 et 27.

L'apport massif de sels nutritifs dans la deuxième semaine de prélèvement de la campagne d'hiver n'a pas d'influence sur les teneurs en nutriments mesurées à la station 35 (Figure 20). Les évolutions en dents de scie observées sont uniquement dues aux fluctuations de l'effluent de la station d'épuration.

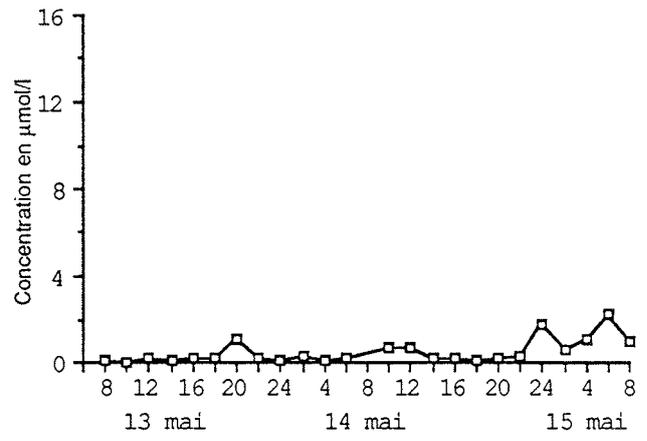
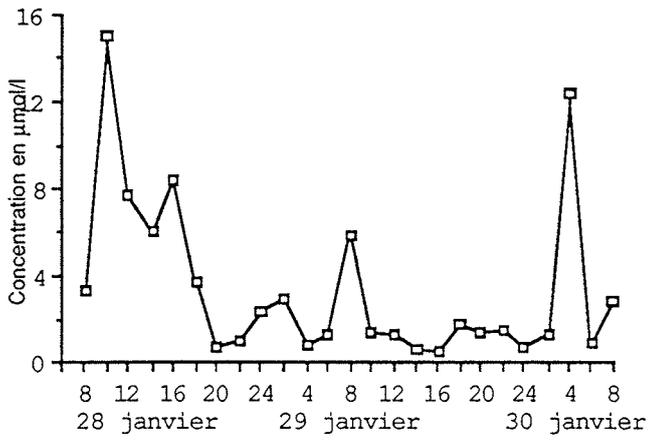
Pour la campagne journalière de mai, les composés azotés présentent une évolution assez stable à la station 35 avec toutefois des maxima exagérément forts par rapport aux valeurs mesurées sur l'étang (pour les nitrates: $\max_{35} = 8 \mu\text{mol.l}^{-1}$, $\max_{16,27} = 2.5 \mu\text{mol.l}^{-1}$, pour l'ion ammonium: $\max_{35} = 20 \mu\text{mol.l}^{-1}$, $\max_{16,27} < 1 \mu\text{mol.l}^{-1}$). Les phosphates présentent lors de cette campagne une évolution en dents de scie avec des teneurs 2 à 4 fois plus élevées que celles mesurées aux stations 16 et 27.

Lors de l'étude temporelle journalière, l'évolution des nutriments observée sur l'étang est complètement masquée par les fluctuations des apports provenant de l'effluent de la station d'épuration.

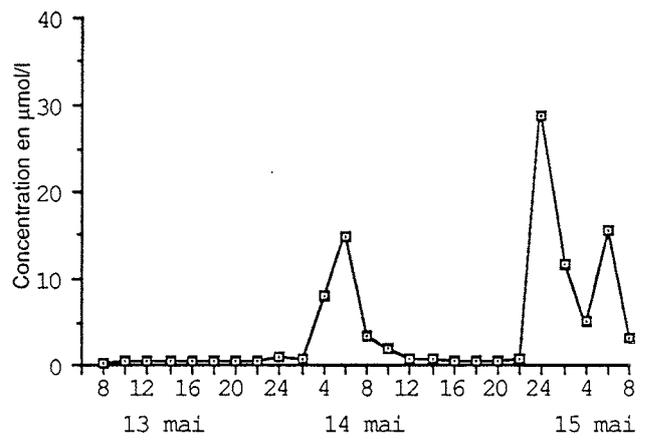
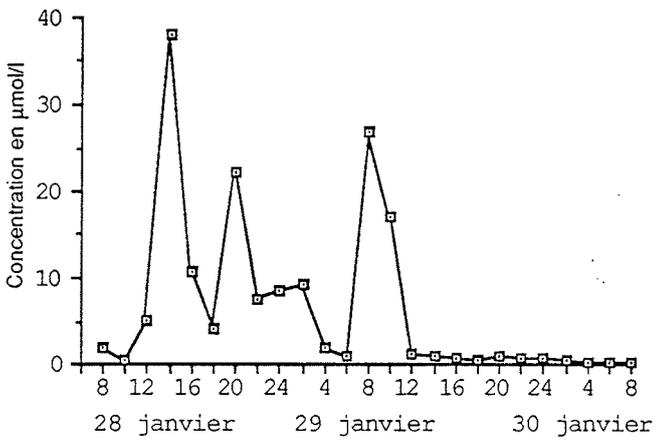
HIVER 87

PRINTEMPS 87

□ NITRATES



□ ION AMMONIUM



■ PHOSPHATES

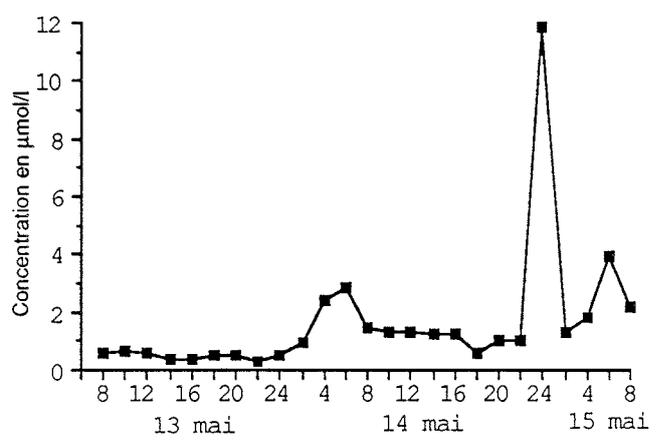
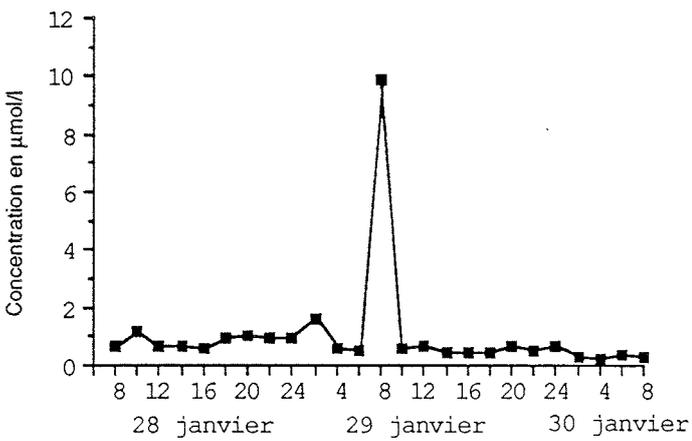


Figure 21 -Evolution bi-horaire des sels nutritifs à la station 35.

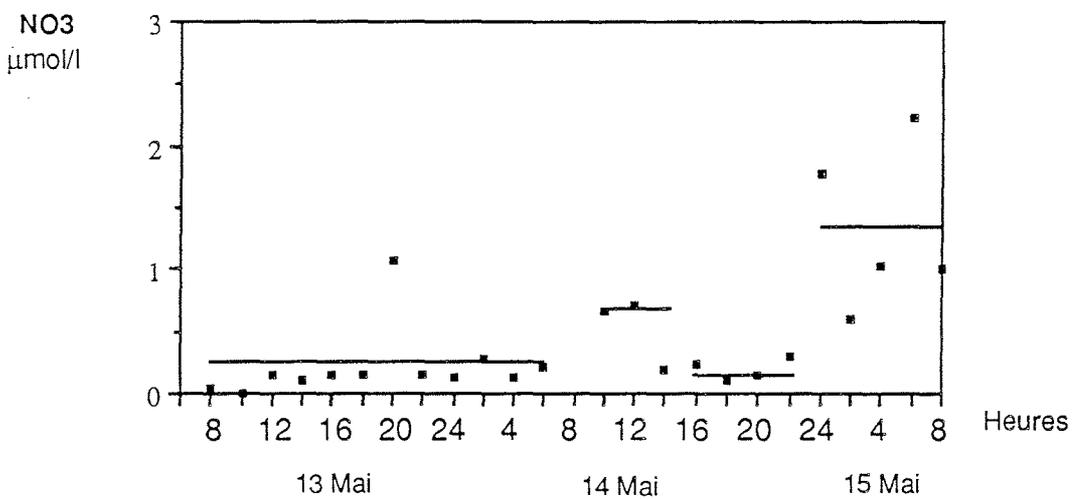
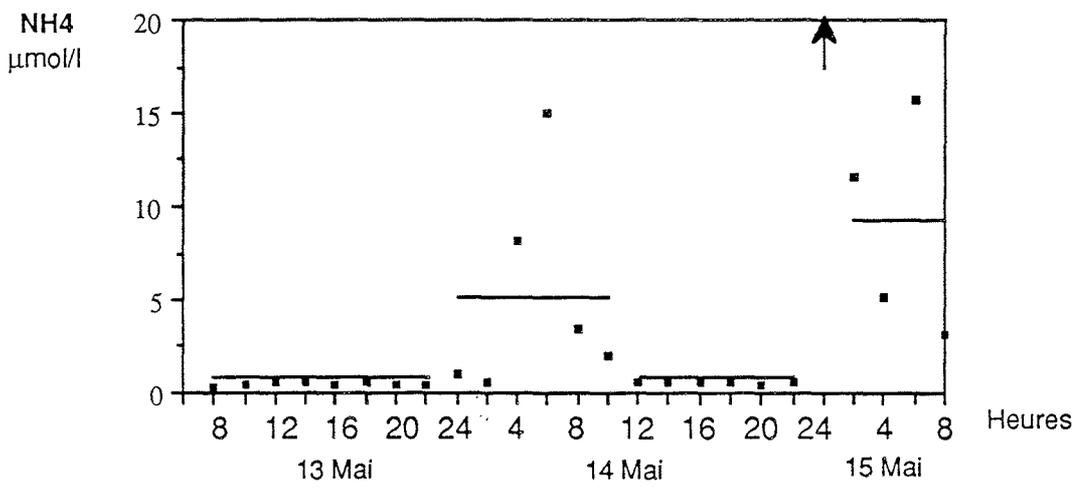
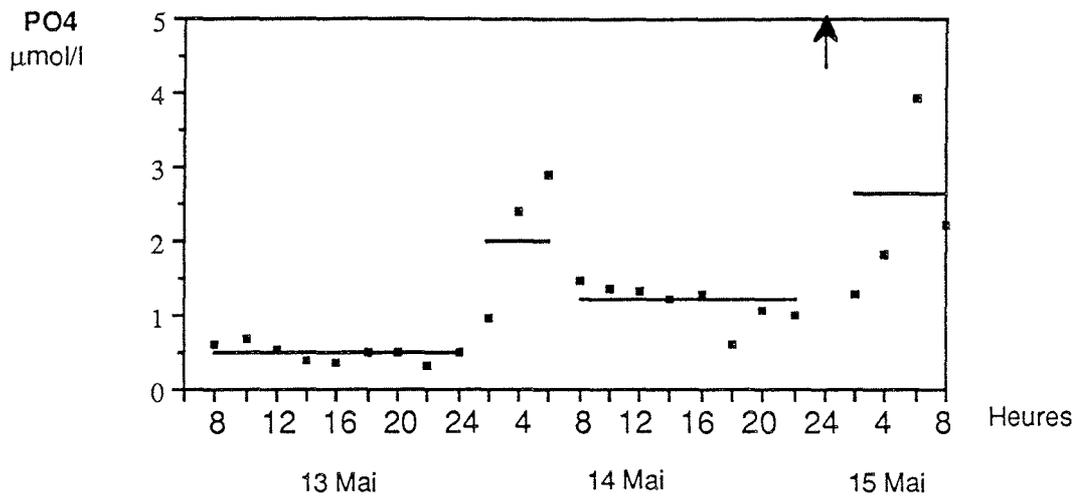


Figure 22 - Evolution temporelle à l'échelle bi-horaire des concentrations en sels nutritifs au cours du 13, 14 et 15 mai 1987 et résultats du groupement chronologique à la station 35. Les flèches verticales indiquent la présence de valeurs extérieures aux graphiques.

L'exemple le plus frappant est celui des composés azotés. En période hivernale, l'ion ammonium rejeté par l'effluent de la station d'épuration et les nitrates formés par nitrification sont peu consommés par la biomasse de la lagune, les profils d'évolution observés sont fonction des apports du rejet et se trouvent dans une gamme de concentration élevée.

Au printemps, le lagunage atteint son meilleur rendement avec des biomasses phytoplanctoniques et zooplanctoniques. Au sein de l'étang, la présence phytoplanctonique est importante. Les composés azotés sont donc fortement consommés au niveau des bassins du lagunage (pour NH_4^+) mais également au niveau de l'étang (pour NH_4^+ et NO_3^-). Les profils d'évolution se caractérisent par une stabilité de teneurs en composés azotés très faibles.

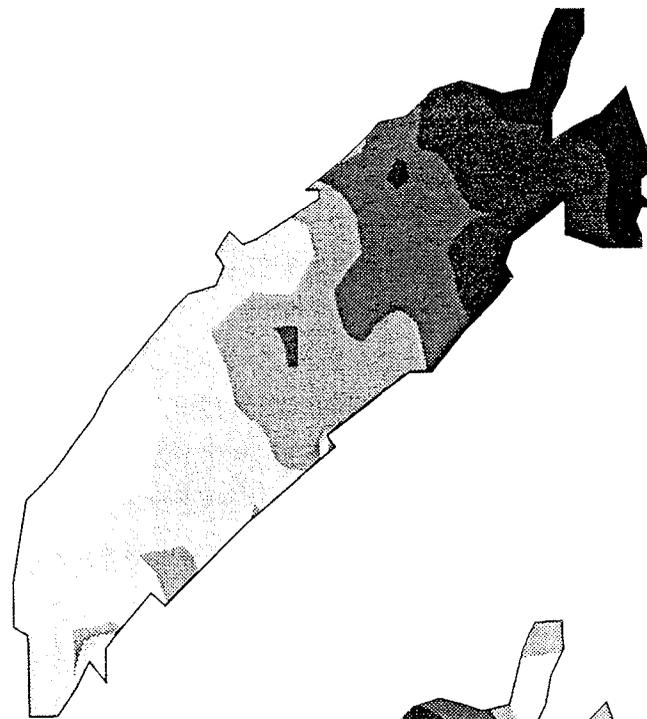
L'ion ammonium présente une évolution semblable. Toutefois, la campagne d'hiver semble moins tributaire de l'apport de l'effluent pour l'ion ammonium que pour les nitrates, ceci est dû à la transformation de l'ion ammonium en nitrates par nitrification pendant le trajet du point de rejet à la station 35 à l'intérieur de la Conque, l'ion ammonium étant une forme azotée instable.

*** Evolution bi-horaire**

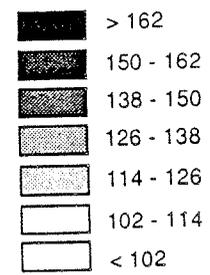
Les évolutions horaires des sels nutritifs pour la campagne hivernale à la station 35 ne mettent pas en évidence l'existence d'un cycle quelconque (Figure 21). Les nitrates évoluent en dents de scie, l'ion ammonium évolue de même pendant le premier jour de prélèvement et se stabilise autour d'une très faible teneur pendant le deuxième jour de prélèvement. Les phosphates sont très stables autour de $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ à part un maxima de $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$ le 29 janvier à 8 heures. Les teneurs mesurées à la station 35 sont bien plus élevées qu'à la station 16, d'un facteur 4 et 10 respectivement pour les nitrates et l'ion ammonium. Mais les évolutions observées à ces deux stations ne permettent pas d'interpréter le devenir des sels nutritifs à l'échelle horaire.

Au printemps, à la station 35, il faut noter la présence d'une tendance cyclique pour l'ion ammonium et les phosphates, cette tendance n'est pas aussi nette pour les nitrates (Figure 21). La méthode de groupement chronologique permet de distinguer (au seuil de $\alpha = 0.20$) une alternance de séquences nocturnes où les concentrations en nutriments sont importantes et diurnes où les concentrations sont faibles (Figure 22). A la station 16, aucun cycle n'a pu être mis en évidence, c'est donc l'influence du rejet de la station d'épuration sur la station 35 qui est responsable de ces évolutions régulières. A cette époque de l'année, une importante activité phytoplanctonique existe dans les bassins du lagunage. Au cours de la journée, la demande en nutriments par cette production primaire est telle que l'effluent n'apporte à l'étang que de très faibles concentrations en sels nutritifs. A l'inverse, en période nocturne, l'activité phytoplanctonique diminuant, l'effluent s'enrichit en sels nutritifs et des maxima sont enregistrés à la station 35.

a -



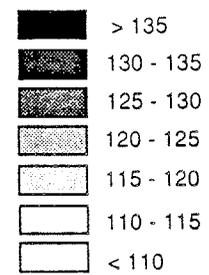
CV NO₃⁻ en %



b -



CV NH₄⁺ en %



c -



CV PO₄³⁻ en %

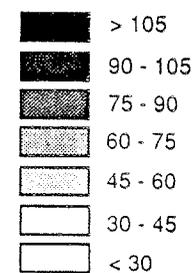


Figure 23 - Cartes krigées des coefficients de variation saisonnière des teneurs en nitrates (a), en ion ammonium (b) et en phosphates (c).

3 - 7 - Analyse de la variabilité temporelle des sels nutritifs

Cette analyse a pour objectif de déterminer l'échelle d'observation temporelle pour laquelle les sels nutritifs présentent la plus forte variabilité. En effet, les périodes composées de séquences temporelles distinctes et différentes présentent un intérêt évident dans l'analyse des distributions des sels nutritifs, contrairement aux périodes formées de séquences stables et monotones. Pour mesurer l'amplitude des variations temporelles, le coefficient de variation (rapport de l'écart type sur la moyenne en pourcentage) est le mieux adapté.

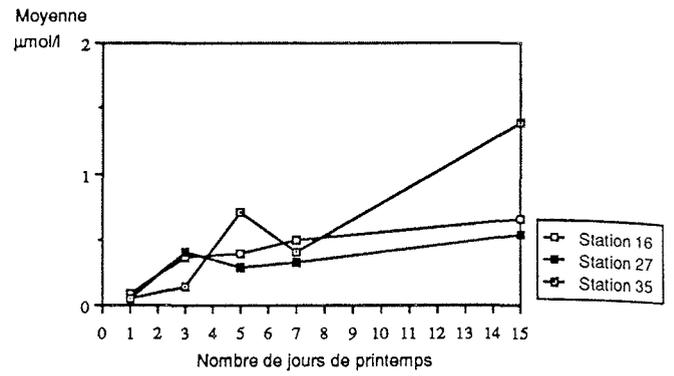
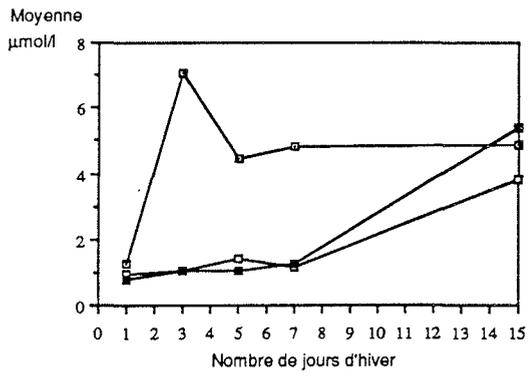
Les quatre campagnes d'échantillonnage spatial, par suite de leur date de réalisation, fournissent une estimation de la variabilité saisonnière potentielle des teneurs en sels nutritifs à chacune des stations. Pour visualiser l'intensité de cette variabilité saisonnière les valeurs des coefficients de variation à chaque station, sur la base des quatre valeurs obtenues, ont été cartographiées sur la figure 23. D'une façon générale, les valeurs des coefficients de variation sont élevées (>40%) et diffèrent suivant les positions géographiques des stations. Pour les nitrates, les zones de plus fortes variabilités se superposent avec les zones les plus riches en azote nitrique, le quart Nord-Est de l'étang. Pour l'ion ammonium, les zones de plus fortes variabilités occupent l'ensemble de l'étang et se superposent avec des zones riches et pauvres en azote ammoniacal. Pour les phosphates, les zones de plus fortes variabilités se situent aux alentours du rejet de la station d'épuration par lagunage de Mèze, là où les concentrations en phosphates sont les plus élevées. Cette analyse saisonnière semble indiquer que les nitrates et les phosphates présentent de fortes variabilités en périodes riches en nutriments: automne et hiver pour les nitrates, été et automne pour les phosphates. Par contre, l'ion ammonium se caractérise par une variabilité constante, présente pendant les quatre saisons étudiées.

L'amplitude des variations mensuelles mesurées aux stations 16, 27 et 35 est la plus élevée (Tableau 19). La mise en évidence de phénomènes saisonniers pour chacun des éléments étudiés est à l'origine des fortes fluctuations observées.

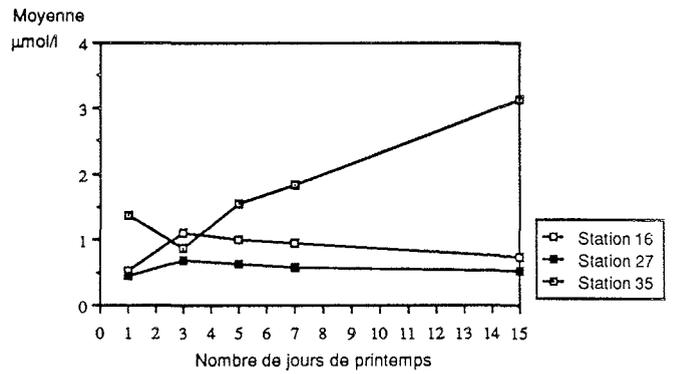
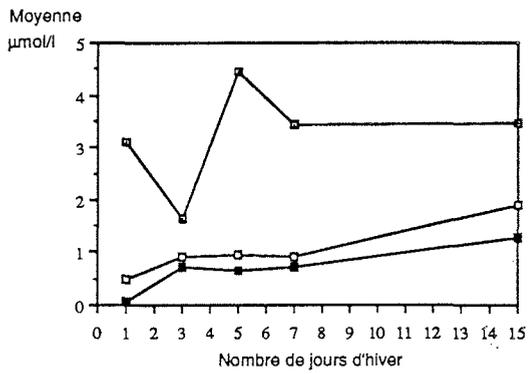
	STATION 16	STATION 27	STATION 35
<i>Mensuel</i>	95.2	105.9	129.3
<i>Journalier (1)</i>	84.0	82.9	102.9
<i>Journalier (2)</i>	61.3	76.9	140.2
<i>Horaire (1)</i>	54.5	-	148.0
<i>Horaire (2)</i>	62.6	-	142.6

Tableau 19 - Coefficients de variation temporelle (exprimés en pourcentage) calculés aux différentes échelles de temps pour l'ensemble des sels nutritifs aux trois stations 16, 27 et 35 (1) Hiver, (2) Printemps.

A - NITRATES



B - ION AMMONIUM



C - PHOSPHATES

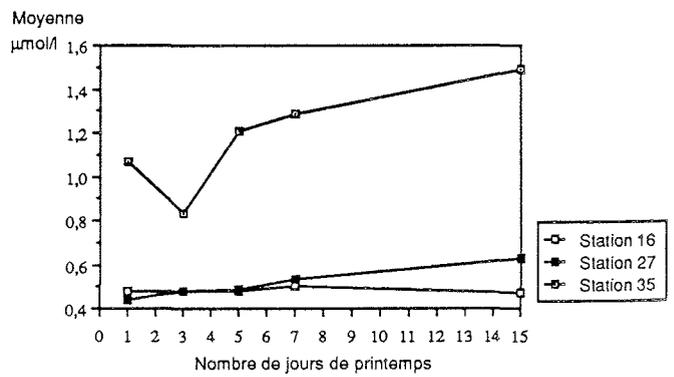
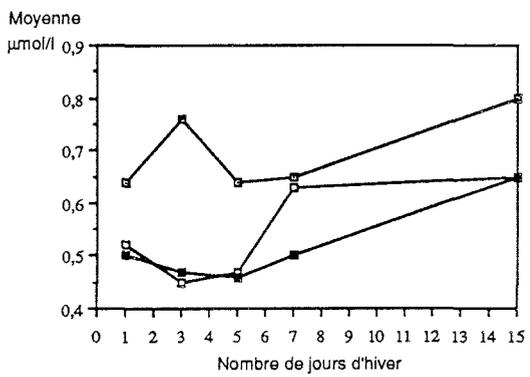


Figure 24 - Comparaison de la moyenne des teneurs en sels nutritifs en fonction du nombre de jours d'observation.

Dans le cas des séries journalières, les coefficients de variation les plus élevés sont obtenus en hiver (Tableau 19). Le phénomène d'apport enregistré lors de la campagne hivernale a provoqué cette forte variation alors que pendant la campagne de printemps, les teneurs sont restées relativement stables. La station 35, peu représentative de l'ensemble de l'étang à cette échelle temporelle, ne suit pas cette tendance.

Hormis la station 35, soumise aux fluctuations des apports de la station d'épuration, l'amplitude des variations bi-horaires est très faible, entre 50 et 60% (Tableau 19).

L'échelle d'observation adéquate pour l'étude des sels nutritifs semble être l'échelle saisonnière ou mieux mensuelle, sans négliger l'échelle journalière qui peut avoir son importance à certaines périodes de prélèvements.

Une fois l'échelle temporelle définie, le problème de la significativité de l'échantillon ponctuel se pose. Ainsi, pour chacune des trois stations, des trois variables et des deux campagnes (hiver et printemps), nous avons analysé la variabilité journalière. A cet effet, nous avons calculé la moyenne des teneurs en sels nutritifs sur un nombre de jours différent. Les résultats obtenus (Figure 24) montrent qu'à partir du troisième jour d'observation aux stations 16 et 27, la moyenne des teneurs en sels nutritifs se stabilise et varie peu si l'on considère 5 à 7 jours d'observation. La valeur en un jour est souvent différente de la valeur en trois jours. Un échantillonnage journalier pendant trois jours consécutifs est nécessaire pour que les concentrations mesurées soient significatives de la période échantillonnée. De telles conclusions ne peuvent être émises au vu des résultats obtenus à la station 35. Trop soumise aux fluctuations du rejet de la station d'épuration, cette station est plus caractéristique d'un apport continental que de l'ensemble de l'étang.

3 - 8 Définition de l'échelle temporelle de la phase d'échantillonnage programme ECOTHAU

Les échelles temporelles retenues pour la phase d'échantillonnage, après concertation avec les autres compartiments du programme, sont l'échelle saisonnière et journalière.

Les campagnes temporelles se feront sur une durée de quinze jours, une fois par saison, aux sept stations retenues (cf chapitre 3-5). Quinze jours sont considérés comme étant la durée minimum à étudier; en période de variabilité significative, elle permet d'englober deux logiques d'évolution temporelle.

Les campagnes spatiales sont incluses dans chaque campagne temporelle, elles se feront sur vingt stations et durant trois jours de prélèvement. La moyenne arithmétique de ces trois mesures sera considérée comme la valeur représentative de l'étang pendant la période étudiée.



4 - RELATION ENTRE L'AZOTE TOTAL, LES PHOSPHATES ET LE PHYTOPLANCTON

L'interprétation des répartitions spatiales a montré l'influence de nombreux facteurs sur les distributions des trois sels nutritifs étudiés. La biomasse phytoplanctonique est l'un d'eux, son rôle est présent dans l'étude des composés azotés: en juin 86 et en février 87 pour l'ion ammonium, en février 87 pour les nitrates; par contre cette biomasse ne semble pas influencer la distribution des phosphates.

L'étude simultanée de l'évolution de la chlorophylle *a* et de la quantité de nutriments disponibles évalués par le rapport NT/PO_4^{3-} ($NT = NO_3^- + NH_4^+$) a été réalisée pour les quatre campagnes spatiales.

Au mois de février, les rapports sont le plus souvent supérieurs à 16 (appelé rapport de Redfield, le rapport idéal est de 16/1 pour une bonne croissance phytoplanctonique). Le taux de chlorophylle *a* est important avec un maximum dans la zone Nord-Est de l'étang où le rapport NT/PO_4^{3-} est le plus fort, supérieur à 30 dans l'étang des Eaux Blanches (Figure 25a).

Au printemps et en été, les rapports NT/PO_4^{3-} enregistrés sont très faibles. La campagne de mai se caractérise par des rapports inférieurs à 4, cela se traduit par une présence chlorophyllienne des plus faibles, parfois inférieure à $1\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; exception faite de la station 35 où le rejet de la station d'épuration enrichie le milieu en ion ammonium directement assimilable par le phytoplancton (Figure 25b).

Au mois d'octobre, les rapports varient de 0 à 16, les teneurs en chlorophylle *a* de 0 à $6\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les stations présentant un rapport inférieur à 5 ont des teneurs très faibles en chlorophylle *a* (stations 6, 9, 13, 17...). Par contre, les stations où le rapport sont plus élevés présentent des teneurs en chlorophylle *a* plus conséquentes (Figure 25c).

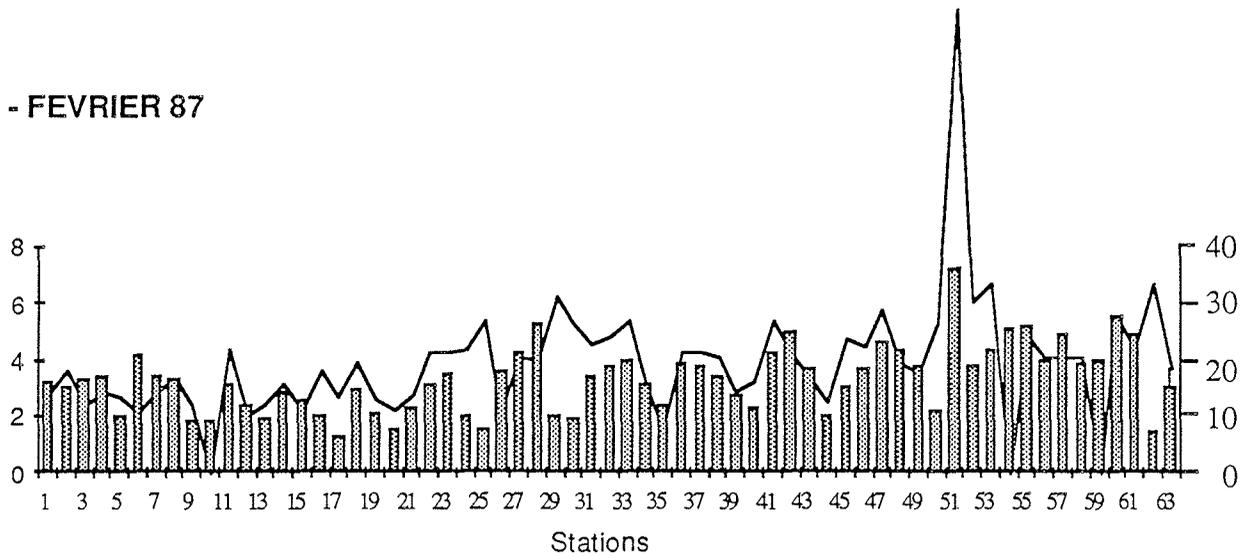
Quelle que soit la saison, les fluctuations du rapport NT/PO_4^{3-} ont une incidence sur les teneurs en chlorophylle *a*.

Pour la campagne de février, l'étude du rapport NT/PO_4^{3-} a donné un modèle de régression significatif. Les variables explicatives utilisées sont la distance géographique aux tables conchyliques (DT en mètres), la salinité (S en ‰), la température (T en °C) et la biomasse phytoplanctonique (Chl *a* en mg/m^3).

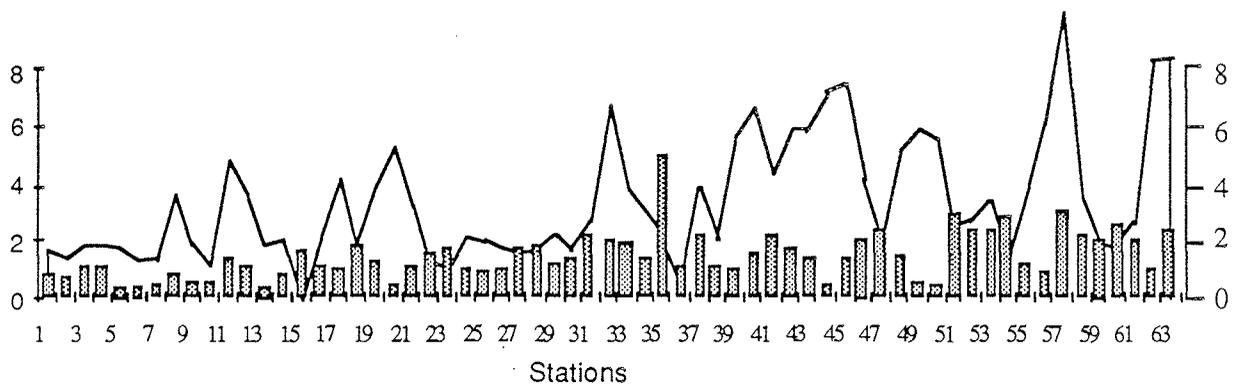
$$f(NT/PO_4^{3-}) = 0.38 f(\text{Chl } a) - 0.017 f(S) + 1.601$$

Le modèle est significatif à 1‰ et explique 31.4% de la variation du rapport. Le mois de février est caractérisé par de fortes teneurs en sels nutritifs dues à un apport massif d'eau continentale et par la présence d'un bloom phytoplanctonique monospécifique (Jacques *et al*, 1989). Le rapport NT/PO_4^{3-} varie avec une grande amplitude de 7.9 à 33.6. La biomasse chlorophyllienne suit la même distribution. Plus le rapport est élevé, plus les teneurs en chlorophylle *a* sont importantes. Puisque les phosphates sont peu corrélés à la biomasse phytoplanctonique, l'azote total est donc responsable des distributions de la chlorophylle observées.

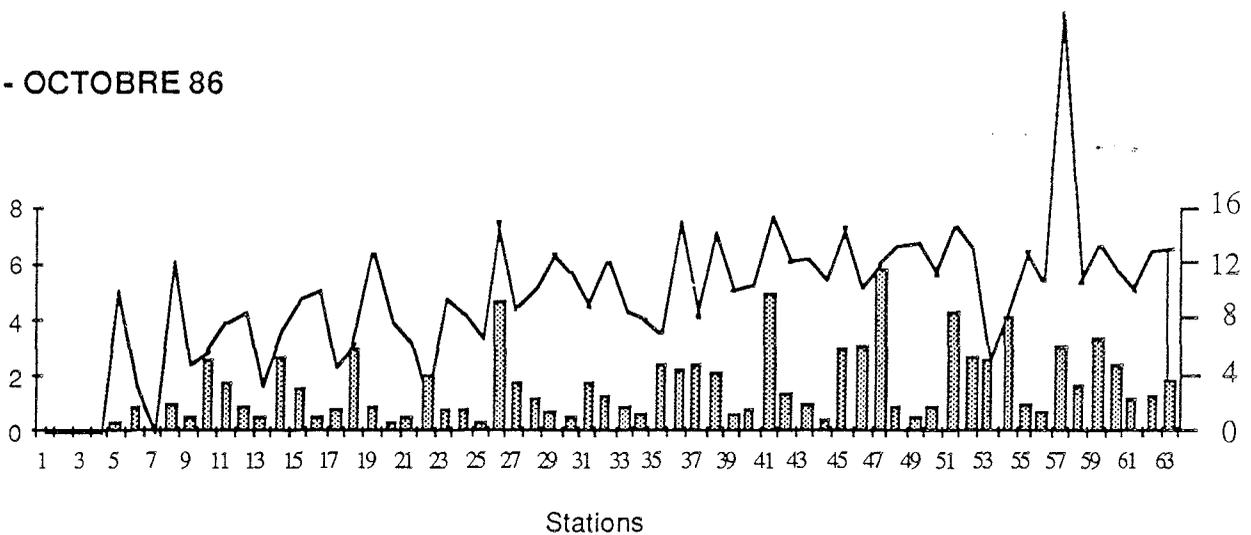
A - FEVRIER 87



B - MAI 87



C - OCTOBRE 86



■ Chlorophylle a exprimée en mg/m3

— Rapport NT/PO4

Chla NT/PO4

Stations

Figure 25 - Distribution du rapport NT/PO4 et de la chlorophylle a lors des campagnes spatiales de février 87, mai 87 et octobre 86.

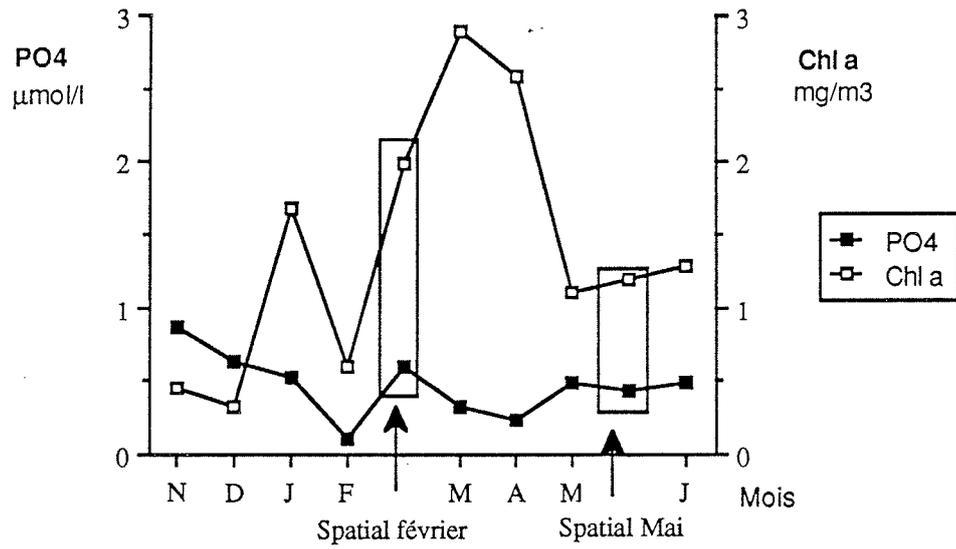


Figure 26 - Evolution mensuelle des phosphates et de la chlorophylle a à la station 16.

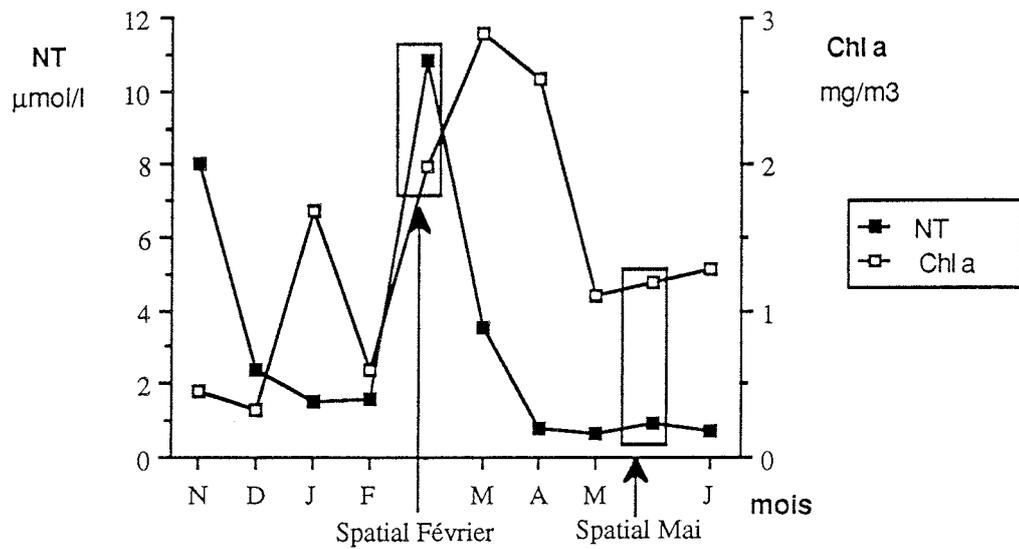


Figure 27 - Evolution mensuelle des nitrates et de la chlorophylle a à la station 16.

L'étude temporelle des sels nutritifs au sein de l'étang, vient conforter les résultats obtenus lors de l'analyse spatiale. L'évolution mensuelle des phosphates et de la chlorophylle a (Figure 26) montre une certaine stabilité des phosphates. Ils varient de 1 à 0.5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ et ne semblent pas subir les variations de la chlorophylle a.

Par contre, l'évolution mensuelle de l'azote total et de la chlorophylle a (Figure 27) montre une dépendance totale de ces deux variables, l'une envers l'autre. Les fortes teneurs en azote total, en novembre 86 et en février 87, sont suivies d'une forte augmentation de la biomasse phytoplanctonique. Ce développement de la production primaire entraîne, par la suite, une brusque chute des réserves azotées.

Les études spatiale et temporelle mettent en évidence l'effet prédominant des composés azotés sur la biomasse chlorophyllienne. Les teneurs élevées en phosphates sur l'étang et au cours de tous les mois étudiés, ne permettent pas de mettre en évidence l'action de la biomasse chlorophyllienne sur cet élément. Par contre, en quantité insuffisante, l'azote total subit l'importante consommation de la production primaire.

L'azote plus que le phosphore est donc susceptible de contrôler la biomasse chlorophyllienne de l'étang de Thau.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus souligne tout d'abord la différence existant entre le comportement de chacun des sels nutritifs étudiés aussi bien dans l'espace que dans le temps. Les évolutions spatiales et temporelles des teneurs en sels nutritifs présentent différentes formes d'organisation. Elles peuvent schématiquement apparaître soit discontinues (par exemple: structure en tâches en juin 86 pour l'ion ammonium, structure en dents de scie à l'échelle horaire à la station 16 pour les nitrates et les phosphates), soit plutôt continues (par exemple: structures en gradient en octobre 86 et en février 87 pour les nitrates, évolution mensuelle pour les trois sels nutritifs à la station 35 et journalière à cette même station pour l'ion ammonium de type cyclique).

Les résultats obtenus quant aux répartitions spatiales des sels nutritifs mettent en évidence la diversité des structures existantes: structures essentiellement en gradient pour les nitrates, structures différentes selon la saison étudiée pour l'ion ammonium et absence de structure pour les phosphates.

Les "macro-phénomènes" temporels issus des comportements saisonniers ont été mis en évidence pour chacun des sels nutritifs étudiés. Les composés azotés se caractérisent par des minima au printemps et en été et des maxima en automne et en hiver; les phosphates par des minima en hiver et au printemps, des maxima en été et en automne. Aux échelles d'observation inférieures apparaissent des événements d'intensité et de nature distincts suivant la saison considérée. A l'échelle journalière, aux stations 16 et 27, les coefficients de variation hivernaux sont supérieurs aux coefficients de variation printaniers. De plus, au fur et à mesure que l'échelle d'observation s'affine (mensuel ---> horaire), les coefficients de variation temporelle diminuent. Ainsi, au printemps, les plus faibles concentrations mensuelles se conjuguent avec une relative stabilité des concentrations aux échelles journalière et horaire alors qu'en hiver, les fortes concentrations correspondent à une instabilité supérieure surtout à l'échelle journalière. Une interdépendance des évolutions spatiales et temporelles peut être constatée : les stations situées près des points d'apport ont des coefficients de variation temporelle importants et des évolutions plus irrégulières que les stations situées plus au large.

L'existence d'une variabilité significative à différentes échelles d'observation, la nature des évolutions spatiales et temporelles ont des conséquences, d'une part sur les hypothèses qu'il est possible d'émettre sur les facteurs responsables des distributions observées et, d'autre part sur les stratégies d'échantillonnage que l'on peut envisager pour étudier le comportement des sels nutritifs dans un écosystème.

Facteurs responsables des distributions observées:

Les facteurs influençant la dynamique des sels nutritifs dans l'étang de Thau sont les apports en nutriments et leur distribution par l'intermédiaire de mécanismes physiques tel que le mouvement des masses d'eau sous l'action des vents ou des courants, et les variables environnementales.

Pour l'étang de Thau, les fluctuations des apports sont soumises au caractère méditerranéen de la pluviométrie sur le bassin versant. Les précipitations soudaines et intenses sont à l'origine d'importants apports en automne et en hiver. Les deux campagnes spatiales (octobre 86 et février 87) pour lesquelles les plus fortes concentrations en sels nutritifs ont été constatées, coïncident avec les valeurs d'apport du bassin versant les plus élevées (= $50 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, soit environ 1/5 du volume total de l'étang).

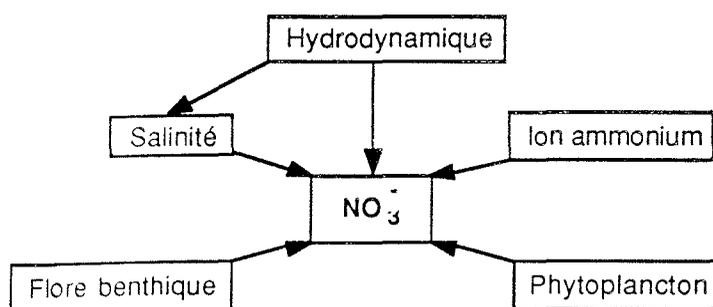
D'autres facteurs indépendants des fluctuations des apports peuvent être évoqués pour expliquer les différentes distributions des sels nutritifs au sein de l'étang.

C'est le cas de la biomasse conchylicole, fortement présente sur la lagune, qui par excrétion contribue à la régénération de l'ion ammonium.

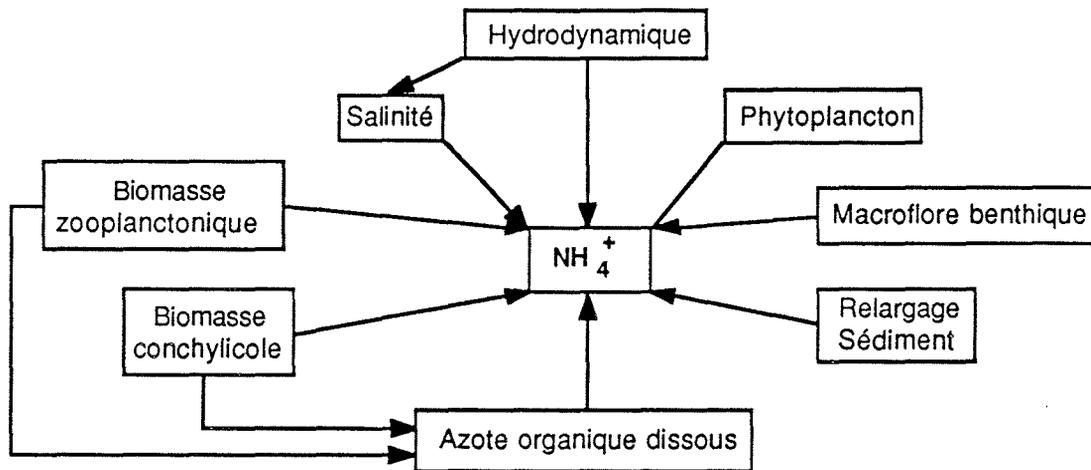
C'est aussi le cas de la température. Son augmentation due à l'ensoleillement intense, caractéristique du climat méditerranéen, entraîne une anoxie des fonds riches en matière organique (zones conchylicoles, zones situées à proximité d'un rejet...) et donc un relargage de phosphate et d'azote ammoniacal au niveau des sédiments.

Enfin, la biomasse phytoplanctonique constitue le facteur primordial dans la dynamique des sels nutritifs. Au printemps et en été, la consommation de nutriments exercée par cette production primaire joue un rôle essentiel dans le devenir des sels nutritifs, plus particulièrement pour celui des composés azotés. En effet, l'azote devient alors facteur limitant de la biomasse chlorophyllienne au sein de l'étang.

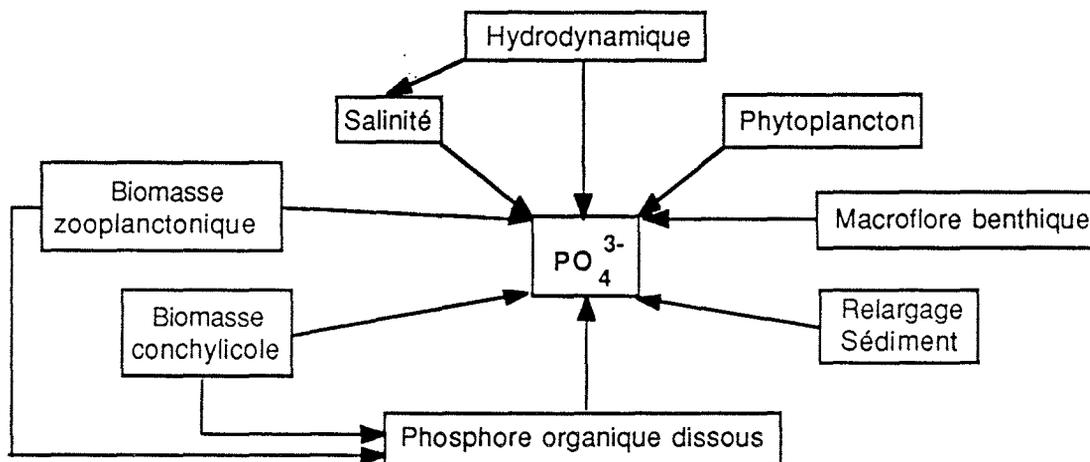
Ainsi, la dynamique des nitrates se caractérise par un pré-modèle relativement simple, les principaux facteurs étant les apports représentés par les mouvements des masses d'eau visualisés par la salinité, le phytoplancton et l'ion ammonium par nitrification. La flore benthique, mesurée dans le programme ECOTHAU, a certainement une incidence sur les répartitions en nitrates que nous n'avons pu observer par manque de données mais elle entre dans le prémodèle établi:



La dynamique de l'ion ammonium est plus complexe. Aux phénomènes d'apport et d'ammonification s'ajoutent l'excrétion azotée de la biomasse conchylicole, zooplanctonique, la consommation phytoplanctonique, algale et le relargage à partir des sédiments:



La dynamique des phosphates est influencée par les phénomènes d'apport, de consommation, d'excrétion et de relargage. Le schéma du pré-modèle est semblable à celui établi pour l'ion ammonium:



Stratégie d'échantillonnage

Les résultats obtenus à partir du pré-échantillonnage des sels nutritifs permettent aussi de préciser une stratégie d'échantillonnage des sels nutritifs dans ce type d'écosystème aquatique. La définition d'une stratégie d'échantillonnage consiste à répondre à deux questions: où échantillonner et quand échantillonner?

L'analyse spatiale répond à la première question. La mise en évidence de groupes homogènes permet de réduire l'échantillonnage aux seules zones présentant des différences de concentrations significatives.

La localisation des points particuliers au niveau des bordures de l'étang, des frontières inter-groupes et des apports, donne les limites de cet échantillonnage spatial. Au vu des fluctuations existantes au niveau des points particuliers, l'interprétation de leur étude devra être prudente et leur analyse approfondie nécessitera un effort d'échantillonnage supplémentaire.

L'analyse temporelle permet de définir les échelles d'observation adéquates pour l'étude des sels nutritifs. Les échelles saisonnières et journalières ont été retenues. Le nombre de prélèvement nécessaire à la significativité des mesures saisonnières est de trois, soit un prélèvement pendant trois jours consécutifs.

Lors de la phase d'échantillonnage, l'analyse spatiale de l'ensemble de l'étang portera sur vingt stations, pour les quatre saisons et pendant trois jours consécutifs de prélèvement. L'analyse temporelle portera sur sept stations, pour les quatre saisons et pendant quinze jours consécutifs de prélèvement.

L'interprétation de la dynamique des sels nutritifs semble pouvoir se concevoir à l'aide d'un nombre relativement petit de variables d'apport et environnementales. Les deux domaines: l'espace et le temps, caractérisés par des variabilités différentes, se complètent et leur étude simultanée semble plus que nécessaire. La modélisation basée sur les pré-modèles correctement définis lors de la phase de pré-échantillonnage, permettra de quantifier avec précision l'action de chacune des variables explicatives sur la distribution de la variable à expliquer en sein de l'étang et plus encore de prédire la dynamique des sels nutritifs dans un écosystème aquatique.

**SEDIMENTS ET
METAUX LOURDS**



INTRODUCTION

Les eaux contiennent de nombreux éléments métalliques. Beaucoup de ces métaux sont nécessaires et bénéfiques à de faibles concentrations pour la vie aquatique, mais certains deviennent toxiques lorsque leur concentration augmente.

Les métaux d'origine naturelle proviennent essentiellement de l'érosion du bassin versant, les éléments métalliques font partie intégrante des minéraux constitutifs des roches et se trouvent localisés dans la structure des minéraux.

Les métaux provenant de l'activité humaine sont rejetés soit sous forme dissoute dans l'eau, soit sous forme particulaire (oxydes, sels divers, complexes organiques et inorganiques). Les exploitations minières, les effluents industriels et domestiques, la combustion des fuels sont à l'origine des apports en polluants dans l'environnement aquatique (Renberg, 1986).

Ongley *et al*, 1982 ont montré que 91 à 97% du transport des éléments métalliques dans l'eau nécessite un support solide. Aussi, l'élément dissous est rapidement adsorbé, complexé et par sédimentation, précipitation ou piégeage, se concentre dans les sédiments (Sinclair *et al*, 1989).

Le phénomène d'adsorption des métaux lourds par les matières en suspension fines et colloïdales se caractérise par une cinétique très rapide. Libert, 1987 montre en laboratoire, lors d'une étude sur le cadmium, que la teneur dans des sédiments en suspension après un minute de contact représente environ 65% de la teneur de ceux ci après mille minutes.

A ce processus physique, s'ajoutent des processus chimiques et biologiques (Hart, 1982; Marcovecchio *et al*, 1986).

Les métaux lourds peuvent soit précipiter sous forme d'hydroxydes (Span *et al*, 1984), soit se complexer avec des matières organiques pour devenir alors des complexes plus ou moins solubles (Brenner & Binford, 1986).

La capture biologique particulièrement par les algues et les bactéries joue un rôle important dans le cycle des éléments métalliques. Lungby & Brix, 1989, ont mis en évidence des teneurs élevées en métaux lourds dans les racines d'une zoostère (*Zostera Marina L.*) caractérisée par une grande capacité d'absorption. La décomposition de ces phanérogames constitue un apport en éléments métalliques considérable dans les sédiments. Les bactéries excrètent des métabolites capables d'oxyder, de réduire, de complexer les minéraux présents dans la matrice sédimentaire (Berthelin, 1987).

Du fait de ces différents phénomènes, les sédiments peuvent contenir une forte proportion d'éléments métalliques. Ils constituent donc le réservoir ultime des polluants.

Toutefois, sous certaines conditions, les métaux contenus dans les dépôts sédimentaires peuvent repasser en solution et entraîner ainsi de fortes variations des concentrations en métaux lourds dans l'eau. Elbaz-Poulichet & Martin, 1987, constatent l'effet de la salinité: l'adsorption du cadmium dans les sédiments est diminuée par l'augmentation de la concentration en chlorure.

Des phénomènes biologiques sont aussi responsables du relargage des métaux lourds. La fermentation du sédiment entraîne une anoxie du milieu où l'on observe la formation de complexes organométalliques plus ou moins solubles ainsi qu'une fuite massive des formes oxydées (Salomons *et al*, 1987). La bioturbation effectuée par le macrobenthos et les bactéries favorise le relargage des métaux dans les sédiments. Krantzberg, 1985, remarque un relargage de cuivre plus important en présence d'une communauté de *Chironomide* et encore la remobilisation de cuivre et de zinc stimulée par des populations de *Tubifex*.

Enfin, l'action directe de l'homme telle que le dragage de canaux et de ports, peut provoquer ces phénomènes de dissolution (Calmano & Wellershaus, 1982, Förstner *et al*, 1984). Pace et Di Giulio, 1987, constatent une augmentation des teneurs en plomb dans les sédiments de surface du River Pungo d'un facteur 70 à la suite d'un dragage de canaux.

L'exploitation des teneurs métalliques des dépôts sédimentaires fournit donc des indications spécifiques de la pollution stockée et relarguée ainsi que sur l'état de contamination des écosystèmes (Marchandise & Robbe, 1978). Il sera donc possible par l'étude de ce sédiment, de déterminer la provenance, la distribution et l'étendue de la contamination métallique. De plus, le dosage des éléments traces contenus dans l'eau à des teneurs 1000 à 1000 000 fois plus faibles que dans les sédiments est très délicat et souvent à la limite de détection des méthodes analytiques existantes.

Pour ces différentes raisons, les études des métaux dans les sédiments: compartiment intégrateur du milieu et concentrateur d'éléments métalliques se sont rapidement développées.

Depuis quelques années, conscient d'une pollution croissante dans le milieu aquatique, les scientifiques d'un grand nombre de pays (Inde: Ajmal *et al*, 1987; Sicile: Castagna *et al*, 1987; Italie: Donnazolo *et al*, 1981, 1984; Québec: Jarry *et al*, 1985; France: Fernex *et al*, 1984, Diana *et al*, 1987...) se sont intéressés au problème de la micropollution métallique dans les sédiments.

L'étude de la distribution des métaux lourds dans les sédiments de l'étang de Thau s'inscrit dans l'un de ces programmes: le programme Ecothau (Amanieu *et al*, 1989). La contribution des éléments métalliques, au sein du programme, se situe dans le cadre du prémodèle de la macrofaune benthique (annexe 1). A la suite de travaux réalisés sur les domaines lagunaires, il apparaît que les métaux lourds ont un impact sur l'organisation biologique des peuplements benthiques.

Le prélèvement, le traitement des sédiments pour le dosage des micropolluants constituent des étapes relativement lourdes, aussi, une fois l'effort d'analyse réalisé, nous avons voulu, à l'aide de quelques analyses complémentaires, procéder à une approche du milieu différente de celle du programme ECOTHAU.

Dans un premier temps, devant l'absence de méthodes standardisées dans la collecte, le prétraitement et l'analyse des échantillons (De Groot *et al*, 1982), notre objectif consiste à définir une méthodologie appropriée aux sédiments de la lagune. D'un point de vue analytique, le choix d'une méthode de séchage et de mise en solution des échantillons sera guidé par deux critères: l'obtention de résultats fiables et reproductibles pour tous les éléments étudiés et l'utilisation de ces méthodes dans les laboratoires spécialisés afin de pouvoir comparer d'éventuels résultats.

Dans un deuxième temps, l'étude des distributions spatiales des éléments métalliques au sein de l'étang de Thau nous permettra de définir l'état de contamination actuel de la lagune.

Pour cela, les prélèvements des sédiments sont effectués dans la couche de surface, les teneurs mesurées reflètent ainsi la pollution actuelle du milieu. Afin de réaliser un dépouillement optimum des données relatives aux métaux, il est nécessaire de connaître un certain nombre de paramètres caractéristiques du sédiment:

- la matière organique: ce paramètre est fondamental car la matière organique est certainement la fraction du sédiment qui retient le plus les métaux ;

- la granulométrie: cette détermination est essentielle car la taille des particules conditionne en grande partie les teneurs en métaux des sédiments;

- l'analyse minéralogique: la nature des particules minérales explique leur pouvoir de rétention des métaux. En effet, certaines particules tel que le quartz n'ont qu'un faible pouvoir de rétention alors que certaines argiles peuvent adsorber de grandes quantités de métaux toxiques. Il s'agit d'une analyse complémentaire à celle de la granulométrie puisqu'elle explique le pouvoir de rétention des différentes classes granulométriques;

- le dosage du phosphore et de l'azote: la pollution métallique est souvent liée à la pollution organique que le rejet soit industriel ou domestique et par conséquent, la comparaison des teneurs en métaux lourds avec celles de l'azote et du phosphore peut donner des renseignements utiles sur l'origine des pollutions.

L'ensemble de ces résultats permettra de comprendre et d'interpréter les distributions spatiales de chacun des éléments et, à l'aide d'une analyse statistique multivariée, de définir un état de pollution globale de l'étang.

Dans un troisième temps, l'étude de l'évolution des teneurs en métaux lourds au cours du temps sera obtenue à l'aide de profils verticaux. Les micropolluants sont dosés à différentes profondeurs; en surface, les taux reflètent la pollution actuelle alors qu'en profondeur les teneurs en éléments métalliques diminuent pour se stabiliser à une valeur qui reflète le taux de contamination naturelle (Provini *et al*, 1984; Allen & Rae, 1986).

Cette analyse permettra d'estimer la zone pré-industrielle correspondant au niveau naturel en métaux lourds et d'évaluer le degré de contamination des sédiments de l'étang de Thau.

1 - MISE AU POINT D'UNE METHODOLOGIE D'ANALYSE DES METAUX DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU

1 - 1 - Etude des éléments métalliques dans les sédiments -

Rappels bibliographiques

Le développement rapide, dans les années 80, du dosage des métaux dans les sédiments par diverses équipes de chercheurs a entraîné une importante diversification des méthodes d'analyse.

Au cours de cette étude méthodologique, basée sur une recherche bibliographique (Péna & Pittaluga, 1986), nous tenterons de rappeler les différents principes de l'analyse des métaux lourds dans les sédiments. L'expression quantitative des teneurs en contaminants métalliques résulte d'une succession de plusieurs opérations toutes aussi importantes les unes que les autres:

- le prélèvement de l'échantillon,
- le conditionnement et la conservation de l'échantillon,
- la préparation au dosage de l'échantillon:
 - . le tamisage
 - . le séchage
 - . la minéralisation
 - . le dosage en spectrophotométrie d'absorption atomique.

1 - 1 - 1 - Méthodes de prélèvement

Les moyens de prélèvement sont nombreux et varient selon la zone géographique étudiée mais aussi selon les objectifs visés lors de l'analyse (Rofes, 1980; Robbe, 1981; Aminot & Chaussepied, 1983). D'une façon générale on distingue trois types de prélèvement:

- les dragues qui raclent les sédiments,
- les bennes et les carottiers qui les découpent.

En fait, un bon préleveur doit permettre d'obtenir d'une façon répétitive des échantillons représentatifs du substrat en place. Il doit pénétrer suffisamment dans le sédiment sans engendrer de modification de sa structure et la quantité d'échantillon recueillie doit être suffisante afin de réaliser les analyses indispensables à l'étude envisagée.

** Prélèvement à la drague:*

L'intérêt essentiel de cette méthode est qu'elle est extrêmement simple et ne nécessite qu'un seul opérateur. De plus, le prélèvement obtenu peut être relativement important. Par contre, elle présente plusieurs inconvénients: il est très difficile d'apprécier la profondeur à laquelle s'enfonce la drague dans le sédiment et il existe des problèmes de lessivage lors de la remontée de l'échantillon.

** Prélèvement à la benne:*

Cet appareil a plusieurs avantages: il est utilisable pratiquement à n'importe quelle profondeur, la surface échantillonnée est importante, la présence sur certains modèles de couvercles rabattables permet d'observer sans perturbation la surface de l'échantillon.

Cette méthode présente cependant quelques inconvénients. La pénétration des mâchoires perturbe plus ou moins le prélèvement. Lors de la remontée du dispositif, il peut se produire un lessivage de la surface fluide du sédiment. Les matériaux employés pour la construction de ces dispositifs, acier, bronze représentent le plus souvent des risques de contamination dans le dosage des micropolluants métalliques.

** Prélèvement au carottier:*

Les carottiers peuvent se montrer sous des tailles et des aspects très divers. Ce mode de prélèvement consiste à enfoncer un tube dans le sédiment de façon à obtenir un profil vertical le moins perturbé possible. L'enfoncement peut se produire par gravité ou par pression.

1 - 1 - 2 - Conditionnement et conservation des échantillons

Les prélèvements sont répartis dans des flacons en polyéthylène bouchés.

Les carottes sont soit conservées entières, soit découpées et gardées sous forme de tranches dans des boîtes plates en polyéthylène.

Afin d'éviter toute évolution, les échantillons sont transportés soit congelés, soit conservés à 4°C avant d'être rapidement traités au laboratoire.

1 - 1 - 3 - Préparation des échantillons pour les dosages chimiques

** tamisage des échantillons:*

Il existe une polémique importante au sujet de la fraction à analyser. Certains auteurs effectuent les dosages sur la totalité de l'échantillon alors que la majorité réalise ces dosages sur une fraction granulométrique du prélèvement. Le dosage effectué sur l'échantillon total a le mérite de simplifier les opérations et surtout de ne pas introduire de modification dans son contenu métallique. Par contre, les dosages réalisés dans ces conditions risquent de ne pas être comparables puisque les métaux se fixent préférentiellement sur la fraction fine. Ainsi certains auteurs analysent seulement le fraction de sédiment inférieure à un certain diamètre. Entre le dosage sur le total et le dosage sur l'inférieur à 2 μ m (Cooper & Harris, 1974), on trouve dans la bibliographie tous les intermédiaires: coupure granulométrique à 16 μ m, 63 μ m, 80 μ m, 125 μ m, 150 μ m, 175 μ m, 200 μ m et 250 μ m, la plus utilisée étant la coupure à 63 μ m (Arnoux *et al*, 1981; Aminot & Chaussepied, 1983).

La majorité des auteurs qui effectuent leurs dosages sur le total tamise toutefois leurs échantillons à 1 ou 2 mm, ceci afin d'éliminer les cailloux et gros débris n'ayant absolument aucun pouvoir de rétention des métaux.

Que ce soit pour un tamisage grossier ou un tamisage fin pour obtenir une classe granulométrique, deux méthodes peuvent être utilisées:

- le tamisage par voie sèche,
- le tamisage par voie humide: cette méthode entraîne des risques de contamination et de désorption importants. Mais ces inconvénients sont facilement réduits. La contamination est quasiment inexistante en utilisant des tamis nylon (Ackerman, 1980; Robbe *et al*, 1983). La désorption est minimisée en tamisant la quantité suffisante de sédiment avec le moins d'eau possible (Förstner & Salomons, 1980).

* Séchage des échantillons

Le séchage constitue une étape importante dans l'analyse des échantillons. Pratiquement tous les auteurs s'accordent à exprimer les teneurs en métaux dans les sédiments par rapport au poids sec. Des résultats exprimés en fonction d'un poids humide ne pourraient être comparables, les teneurs en eau étant extrêmement variables d'un sédiment à l'autre; de plus les dosages effectués sur un sédiment humide conduisent systématiquement à des résultats hétérogènes (Montiel, 1980).

Il existe plusieurs méthodes de déshydratation:

- le séchage à l'air ambiant (Sanchez & Lee, 1978), la méthode est longue et la non évolution du sédiment n'a pas encore été prouvée.

- le séchage à l'étuve à des températures très variables allant de 40 à 110°C selon les auteurs. Les partisans d'un séchage à basse température évoquent les problèmes des éléments volatils (Vernet *et al*, 1977; Marcovecchio *et al*, 1986). Mais le séchage à basse température ne permet pas d'obtenir des échantillons comparables entre eux car l'eau qu'ils contiennent, provient de plusieurs phases (eau interstitielle, eau contenue dans la matière organique) et s'évaporera à différentes températures. De très nombreux auteurs adoptent une température de séchage de 105°C, qui donne de bons résultats même pour les éléments volatils (Montiel, 1980; Maher, 1983).

- la lyophilisation (Ackermann, 1980; Arnoux *et al*, 1981; Norme AFNOR X 31-150, 1984). Cette méthode permet une bonne conservation de tous les métaux, sans perte en éléments volatils et sans modification de l'échantillon (Robbe, 1984).

* Minéralisation des échantillons

Parmi les méthodes de dosage des métaux, la spectrophométrie d'absorption atomique est la plus employée. Cette méthode nécessite la mise en solution du sédiment à analyser. Cette opération n'est autre qu'une minéralisation de l'échantillon, elle permet de libérer les éléments métalliques qui sont complexés ou emprisonnés dans la matière organique du sédiment en évitant toutes pertes et toutes interférences.

Cette attaque de la matière organique peut être obtenue soit par calcination au four à forte température à 550°C (Norme AFNOR X 31-151, 1984), soit par utilisation d'un acide très oxydant tel que l'acide nitrique ou l'acide perchlorique à chaud, soit enfin par utilisation d'eau oxygénée (Belhomme *et al*, 1982; Al - Hashimi & Salman, 1985).

La dégradation de la matière organique doit être suivie, dans le cas de la calcination, ou réalisée en même temps qu'une attaque acide permettant de libérer les métaux que l'on souhaite doser. Cette mise en solution peut être réalisée à partir d'un ou plusieurs acides: HNO_3 , HClO_4 , HCl , HF , H_2SO_4 .

Les méthodes faisant intervenir le passage au four sont très peu usitées. Des études ont montré que la calcination entraîne des pertes de métaux tels que Cd, Cu, Pb ... s'ils sont présents sous forme de chlorures (Berrow & Ure, 1981; Welte & Montiel, 1985).

Les méthodes les plus utilisées sont au nombre de cinq, il s'agit des attaques suivantes:

- HNO_3 seul
- HNO_3 / HClO_4
- HNO_3 / HCl
- HNO_3 / H_2SO_4
- HNO_3 / HClO_4 / HF

Outre le grand nombre de possibilités dans le choix des acides, il est possible de varier les temps de contact, les conditions de chauffage (Fizman *et al*, 1984; Garlaschi *et al*, 1985) et les volumes d'acides ajoutés: pour l'attaque HNO_3 / HCl , le rapport des concentrations peut être 3/1 (Armoux *et al*, 1981; Ray & Macknight, 1984), 2/1, 1/1 ou 1/3 (Robbe, 1981). De plus, les attaques peuvent être conduites de manières différentes, soit en milieu ouvert (bêcher), soit sous reflux (ballon surmonté de réfrigérant), soit en milieu fermé (bombe). Les méthodes sous reflux ou en bombe sont, selon la littérature, les meilleures; elles assurent une bonne destruction de la matière organique et donnent des résultats assez homogènes (Welte & Montiel, 1985).

* Dosage des échantillons en spectrophotométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire, elle utilise la propriété fondamentale des atomes d'être excités par une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie et de pouvoir absorber cette même énergie (Pinta, 1980).

Il existe deux types d'appareils :

- le spectrophotomètre d'absorption atomique en flamme
- le spectrophotomètre d'absorption atomique en four.

Quelque soit l'appareil utilisé, les dosages en spectrophotométrie d'absorption atomique peuvent se heurter à un certain nombre de difficultés. Ces perturbations d'analyse, plus connues sous le nom d'interférences, sont d'origines diverses: spectrale, physique, physico-chimique ou chimique. De nombreux chercheurs ont essayé de cerner ces phénomènes parasites afin de définir les meilleures corrections possibles et de minimiser leurs effets (Hoenig *et al*, 1981; Sturgeon *et al*, 1982; Cabanis, 1985).

L'étude bibliographique a montré une très grande diversité dans les méthodes d'analyse des micropolluants métalliques. Si la conception générale de la méthodologie à suivre est connue, il existe toutefois quelques points de discordance.

Nous avons choisi de doser l'échantillon total et la fraction fine inférieure à 63 μ m du sédiment. L'étude de l'échantillon total donne les teneurs réelles en métaux lourds dans le sédiment étudié. La coupure granulométrique à 63 μ m est généralement la plus usitée, son analyse permettra la comparaison des résultats obtenus sur l'étang de Thau avec ceux d'autres lagunes.

Le choix de la fraction à étudier étant défini, nous avons testé différentes méthodes de séchage et de minéralisation sur les sédiments de l'étang de Thau.

1 - 2 - Choix de la méthode de séchage

De façon à optimiser le mode de séchage, nous avons effectué une étude comparative entre le séchage à 40°C, 105°C et la lyophilisation.

En utilisant une minéralisation à base de HCl/HNO₃ en bombe à 105°C pendant 4 heures, nous avons réalisé, sur deux sédiments différents, plusieurs essais pour chaque mode de séchage (Tableau 1).

	Cadmium (μ g/g)	Cuivre (μ g/g)	Fer (mg/g)	Plomb (μ g/g)	Zinc (μ g/g)
Sédiment A					
Séchage à 40°C	0.12 \pm 8 10 ⁻³	9.13 \pm 0.31	1.86 \pm 0.70	25.57 \pm 1.73	12.10 \pm 0.64
Séchage à 105°C	0.12 \pm 8 10 ⁻³	8.77 \pm 0.29	1.90 \pm 0.03	25.99 \pm 0.92	12.06 \pm 0.37
Lyophilisation	0.14 \pm 8 10 ⁻³	11.03 \pm 0.30	1.87 \pm 0.20	27.17 \pm 0.97	12.33 \pm 0.42
Sédiment B					
Séchage à 40°C	0.10 \pm 9 10 ⁻³	6.91 \pm 0.57	2.84 \pm 0.10	28.05 \pm 2.29	16.01 \pm 0.39
Séchage à 105°C	0.10 \pm 7 10 ⁻³	8.05 \pm 0.01	2.86 \pm 0.05	27.27 \pm 0.79	15.61 \pm 0.47
Lyophilisation	0.12 \pm 5 10 ⁻³	10.08 \pm 0.30	2.91 \pm 0.07	28.48 \pm 1.40	15.96 \pm 0.09

Tableau 1 - Influence du mode de séchage sur les teneurs en métaux lourds. Moyennes et écart-types essais réalisés sur deux sédiments de l'étang de Thau.

Les calculs mentionnés dans le tableau suivant correspondent à la moyenne obtenues pour les deux échantillons étudiés.

	Cadmium	Cuivre	Fer	Plomb	Zinc
<i>Séchage à 40°C</i>	83	76	98.3	96.4	99.4
<i>Séchage à 105°C</i>	83	79.7	99.6	95.7	97.8
<i>Lyophilisation</i>	100	100	100	100	100

Tableau 2 - Influence du mode de séchage sur les teneurs en métaux lourds. Les résultats sont indiqués en % par rapport à la méthode ayant donné les plus fortes valeurs.

Ces résultats montrent l'indiscutable supériorité de la lyophilisation. Parmi les autres méthodes de séchage, celui à 105°C paraît être le meilleur, puisque les écarts types calculés pour le séchage à 40°C sont sensiblement plus élevés (Tableau 1), fragilisant ainsi la fiabilité de la méthode.

1 - 3 - Choix d'une méthode d'attaque

A la suite de l'étude bibliographique, nous avons retenu plusieurs méthodes d'attaque parmi les plus usitées dans le cadre d'une étude de recherche des contaminants métalliques liés aux sédiments:

- l'attaque par un mélange HCl / HNO₃ en milieu ouvert (bécher) (Montiel, 1985) pendant 24 heures sous ébullition douce, avec évaporation et reprise du minéralisat par HCl 1M (1); ainsi que deux variantes à cette minéralisation:
 - avec évaporation et reprise par HNO₃ 1M (2)
 - sans évaporation et reprise par HNO₃ 1M (3).
- l'attaque par un mélange HF / HNO₃ / HClO₄ en milieu ouvert (Arnoux *et al*, 1981; Sturgeon *et al*, 1982) pendant 2 heures sous ébullition douce, avec évaporation et reprise du minéralisat par HNO₃ 1M (4).
- l'attaque par un mélange HCl / HNO₃ sous réfrigérant (ballon sous reflux) (Giorgetti, 1981; Aminot & Chaussepied, 1983; Norme X 31-151, 1984) pendant 24 heures sous ébullition douce, sans évaporation et reprise du minéralisat par HNO₃ 1M (5).
- l'attaque par HCl / HNO₃ en bombe (Arnoux *et al*, 1981; Belhomme *et al*, 1982) à 105°C pendant 4 heures, sans évaporation et reprise du minéralisat par HNO₃ 1M (6).

Nous avons testé ces six minéralisations sur le sédiment total. Pour plus de sécurité dans l'interprétation des résultats, nous avons réalisé pour chaque minéralisation trois essais et pour chacun d'eux deux passages au spectrophotomètre d'absorption atomique. A partir des six teneurs ainsi obtenues, nous avons calculé la moyenne et l'écart type spécifiques à chaque minéralisation et nous avons comparé les moyennes deux à deux à l'aide du test t de Student.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 3.

* le cadmium:

Le test t de Student permet de classer les minéralisations en trois groupes, caractérisés par des attaques ayant un rendement d'extraction semblable: les attaques 4, 5 et 6, les attaques 2 et 3 et l'attaque 1. Les teneurs en cadmium les plus élevées sont celles obtenues par l'attaque par HCl / HNO₃ en bécher avec évaporation et reprise par HCl.

MINERALISATIONS	Teneurs en				
	Cadmium µg/g	Cuivre µg/g	Fer mg/g	Plomb µg/g	Zinc µg/g
1 - HCl / HNO3 en bécher Evaporation Reprise par HCl	1.74 ± 0.50	98.00 ± 0.68	28.37 ± 0.61	122.08 ± 0.97	335.28 ± 6.34
2 - HCl / HNO3 en bécher Evaporation Reprise par HNO3	1.48 ± 0.11	97.99 ± 0.46	27.53 ± 0.55	126.94 ± 3.20	327.56 ± 4.93
3 - HCl / HNO3 en bécher Sans évaporation Reprise par HNO3	1.33 ± 0.20	97.89 ± 0.32	29.12 ± 0.41	121.17 ± 4.91	320.81 ± 2.08
4 - HF / HNO3 / HClO4 en bécher	1.13 ± 0.14	100.1 ± 1.69	22.93 ± 0.67	125.48 ± 0.88	269.91 ± 12.52
5 - HCl / HNO3 Sous réfrigérant Sans évaporation Reprise par HNO3	1.24 ± 0.04	104.12 ± 0.57	31.11 ± 1.02	122.41 ± 4.50	323.05 ± 3.12
6 - HCl / HNO3 en bombe	1.31 ± 0.07	107.1 ± 0.78	30.79 ± 0.80	136.96 ± 0.64	328.96 ± 4.23

	1	2	3	4	5	6
1		S	S	S	S	S
2			NS	S	S	S
3				NS	NS	NS
4					NS	NS
5						NS
6						

	1	2	3	4	5	6
1		NS	NS	NS	S	S
2			NS	NS	S	S
3				NS	S	S
4					S	S
5						S
6						

	1	2	3	4	5	6
1		NS	NS	S	S	S
2			S	S	S	S
3				S	S	S
4					S	S
5						NS
6						

	1	2	3	4	5	6
1		NS	NS	S	NS	S
2			NS	NS	NS	S
3				NS	NS	S
4					NS	S
5						S
6						

	1	2	3	4	5	6
1		NS	S	S	S	NS
2			NS	S	NS	NS
3				S	NS	S
4					S	S
5						NS
6						

Tableau 3 - Influence du mode de minéralisation sur les teneurs en métaux lourds.

Toutefois, l'écart type calculé pour cette minéralisation est important et met en doute la qualité de l'attaque. Il est à noter que les écarts types des minéralisations par HCl / HNO₃ sous réfrigérant et en bombe sont faibles, soulignant ainsi la fiabilité des deux méthodes.

** le cuivre:*

Le test statistique permet de regrouper les minéralisations en trois catégories: la première rassemble toutes les attaques en milieu ouvert (1, 2, 3, 4), la deuxième l'attaque sous réfrigérant (5), la troisième l'attaque en bombe (6). Chaque groupe de rendement d'extraction équivalent est caractérisé par une bonne reproductibilité des méthodes, les écarts types étant du même ordre de grandeur.

Toutefois, l'attaque en bombe est significativement la plus performante, la teneur en cuivre extraite est la plus importante.

** le fer:*

Le test t de student permet, pour cet élément, de classer les différentes attaques en trois groupes: l'attaque 4, les attaques 1, 2 et 3 en milieu ouvert, les attaques 5 et 6 sous réfrigérant et en bombe.

Les écarts types sont du même ordre de grandeur pour chacune des minéralisations, elles sont donc de fiabilité équivalente. Mais les attaques 5 et 6, de par leurs fortes teneurs en fer extraites, sont les plus efficaces.

** le plomb:*

Pour cet élément, l'analyse des résultats par le test statistique est simple. Toutes les minéralisations testées à l'exception de l'attaque en bombe ont un rendement d'extraction équivalent et sont donc d'efficacité semblable. La minéralisation par HCl / HNO₃ en bombe sort du lot, elle donne des résultats bien plus élevés et son écart type est le plus faible. Elle constitue donc l'attaque la plus reproductible et la plus adaptée à l'extraction du plomb parmi les six testées.

** le zinc:*

La minéralisation 4 est significativement différente des 5 autres attaques. L'écart type calculé est grand mettant en évidence la mauvaise reproductibilité de la méthode pour le dosage du zinc.

Les résultats obtenus ont guidé notre choix vers la mise en solution du sédiment par le mélange HCl / HNO₃ en bombe pendant 4 heures à 105°C. Cette minéralisation est quantitativement efficace pour quatre éléments (fer, cuivre, zinc, plomb) sur cinq et fort reproductible pour tous les éléments étudiés. Si pour le cadmium, son rendement d'extraction n'est pas le meilleur, il reste toutefois correct et de plus les résultats témoignent d'une meilleure fiabilité de la méthode (écart type faible) par rapport aux attaques les plus performantes. Cette attaque ne décompose pas totalement le sédiment mais reste précise et reproductible et paraît mieux appropriée pour estimer le pouvoir contaminant des dépôts sédimentaires. L'utilisation de bombe téflon permet des extractions rapides et efficaces, très souvent conseillées par les laboratoires spécialisés (Pavoni *et al*, 1987).

1 - 4 - Evaluation d'une stratégie d'échantillonnage

Avant d'entreprendre la recherche systématique de la pollution métallique dans l'étang de Thau, il est nécessaire de connaître les différentes sources de variabilités existantes dans le milieu. Aux facteurs d'hétérogénéité physique (mouvement des masses d'eau, apports) et climatique, s'ajoute a priori une autre cause d'hétérogénéité probable: la nature eutrophe du rejet des bassins de lagunage de la station d'épuration de Mèze et des dépôts issus des tables conchylicoles.

Si comme toutes les lagunes méditerranéennes, le bassin de Thau est l'objet d'une lente sédimentation; il est probable que sous les tables conchylicoles, près du rejet du lagunage ou au voisinage d'aménagements récents, tels qu' une ouverture de grau, une vive sédimentation existe. Ainsi, face à ces facteurs pouvant causer, à différentes échelles, une plus grande hétérogénéité de la répartition spatiale des métaux lourds au sein de l'étang de Thau, une pré-étude s'avère indispensable. Cette dernière nous permettra d'obtenir les informations indispensables à la définition d'une stratégie d'échantillonnage optimale et ce en fonction des sources de variabilité qui nous paraîtront les plus significatives (Troussellier,1987).

Le tableau 4 schématise le plan de la campagne de pré-échantillonnage adopté pour étudier les différentes échelles de variabilité spatiale des métaux lourds au sein de l'étang.

ECHELLE D'OBSERVATION			
NIVEAU D'OBSERVATION	ETANG	STATIONS	PRELEVEMENTS
SOURCE DE VARIABILITE	Inter-stations	Inter-prélèvements	Inter-mesures
NOMBRE DE REPETITIONS	3 stations	3 prélèvements par station	3 mesures par prélèvement
STRUCTURE DU SCHEMA D'ECHANTILLONNAGE	1 ----- 2 3	1-1 1-2 1-3 -----	1-3-1 1-3-2 1-3-3

Tableau 4 - Schéma de l'analyse de variance hiérarchisée.

Les sources de variabilité sont les suivantes:

- source de variabilité à l'échelle de quelques kilomètres: variabilité inter-stations: trois stations localisées dans la lagune: une station en zone conchylicole, une station dans le Grand Etang en zone non exploitée et une station en bordure de l'étang, proche du rejet des effluents de la station d'épuration par lagunage de la ville de Mèze.

- source de variabilité à l'échelle de quelques mètres: variabilité inter-prélèvements: trois prélèvements réalisés à l'aide d'une drague à main sont espacés d'environ un mètre autour de chaque station.

S	P	M	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Ecart type	Coefficient de variation
1	A	M1	117.7	103.9	97.2	111.1	8.7	7.80%
		M2	123.7	128.2	122.2			
		M3	103.4	100.7	104.3			
	B	M1	114.3	121.3	115.5			
		M2	115.5	104.7	104.0			
		M3	100.0	100.5	101.0			
	C	M1	111.9	110.7	106.6			
		M2	115.8	126.1	117.0			
		M3	112.9	110.2	110.6			
2	A	M1	47.0	47.8	48.8	56.7	11.5	20%
		M2	71.1	69.6	67.9			
		M3	62.3	52.7	61.1			
	B	M1	59.7	49.5	55.5			
		M2	52.6	63.9	55.1			
		M3	46.9	47.7	47.4			
	C	M1	47.0	47.8	45.7			
		M2	62.4	49.6	58.2			
		M3	51.2	67.5	65.9			
3	A	M1	53.1	53.9	51.7	62.9	9.4	14.90%
		M2	65.6	52.9	64.4			
		M3	65.7	67.0	68.5			
	B	M1	59.6	60.3	58.1			
		M2	62.7	53.1	64.6			
		M3	62.7	76.9	68.8			
	C	M1	59.6	60.3	58.1			
		M2	65.6	76.3	71.5			
		M3	68.7	82.7	77.7			

S: Station

P: Prélèvement

M: Minéralisation

Tableau 5 - Teneurs en plomb exprimées en $\mu\text{g/g}$

de la campagne de pré-échantillonnage.

S	P	M	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Ecart type	Coefficient de variation
1	A	M1	110.8	110.7	101.8	108.2	5.7	5.30%
		M2	113.5	114.0	115.7			
		M3	116.4	114.8	115.8			
	B	M1	97.9	97.5	100.3			
		M2	104.4	105.9	105.8			
		M3	106.9	108.1	107.5			
	C	M1	109.3	110.9	110.9			
		M2	111.9	113.1	113.7			
		M3	106.2	107.4	108.7			
2	A	M1	100.2	99.5	101.6	99.0	2.2	2%
		M2	93.6	95.6	96.5			
		M3	98.2	97.7	101.6			
	B	M1	97.4	96.3	98.8			
		M2	97.0	98.4	100.6			
		M3	96.1	98.5	99.9			
	C	M1	98.9	101.2	102.5			
		M2	98.9	100.0	100.8			
		M3	98.0	101.2	102.1			
3	A	M1	96.6	98.5	97.4	94.3	6.3	6.60%
		M2	97.0	98.1	98.6			
		M3	97.9	101.1	99.7			
	B	M1	86.5	86.5	86.2			
		M2	78.3	80.9	82.7			
		M3	91.6	92.0	90.7			
	C	M1	93.0	93.8	93.8			
		M2	96.5	98.6	98.6			
		M3	99.3	100.4	101.6			

S: Station

P: Prélèvement

M: Minéralisation

Tableau 6 - Teneurs en cuivre exprimées en $\mu\text{g/g}$

de la campagne de pré-échantillonnage.

S	P	M	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Ecart type	Coefficient de variation
1	A	M1	16.3	16.5	16.3	22.8	2.7	11.80%
		M2		25.6	25.3			
		M3	24.8	25.5	24.5			
	B	M1	21.5	21.8	21.3			
		M2	22.1	22.9	23.5			
		M3	25.8	23.8	23.2			
	C	M1	24.3	24.4	24.4			
		M2	21.5	21.9	21.2			
		M3	25.2	23.7	23.8			
2	A	M1	28.4	28.8	29.2	27.2	1.3	5%
		M2	27.0	26.8	26.9			
		M3	26.6	25.4	25.6			
	B	M1	28.1	28.3	28.5			
		M2	26.7	26.7	25.4			
		M3	27.6	26.7	27.5			
	C	M1	25.5	25.7	24.2			
		M2	28.7	28.9	28.9			
		M3	28.3	27.4	27.5			
3	A	M1	26.5	26.5	26.4	24.7	2.7	10.90%
		M2	23.8	24.6	24.5			
		M3	25.4	24.4	25.1			
	B	M1	29.6	30.1	30.0			
		M2	27.1	26.0	26.9			
		M3	24.1	24.9	24.2			
	C	M1	22.8	22.5	19.8			
		M2	23.8	22.7	23.0			
		M3	20.1	20.7	20.8			

S: Station

P: Prélèvement

M: Minéralisation

Tableau 7 - Teneurs en fer exprimées en mg/g
de la campagne de pré-échantillonnage.

- source de variabilité à l'échelle du millimètre: variabilité inter-minéralisations. Sur chaque prélèvement, trois échantillons de 1 gramme extraits au hasard sont minéralisés par un mélange HNO₃, HCl en bombe. Chaque minéralisat obtenu est soumis à trois lectures de densité optique au spectrophotomètre d'absorption atomique.

Ce schéma de pré-échantillonnage conduit à l'obtention de 81 résultats pour chacun des éléments étudiés: cuivre, fer et plomb. Ils sont répertoriés dans les tableaux 5, 6 et 7. Pour chaque élément et pour chaque station, la moyenne et l'écart type sont calculés ainsi que le coefficient de variation. Ce dernier évalue les erreurs des niveaux inter-prélèvements et inter-minéralisations confondus à l'intérieur d'une station.

L'analyse de l'importance relative des différentes sources de variabilité est réalisée à l'aide d'une analyse de variance hiérarchisée (Sokal & Rohlf, 1981).

Les résultats de l'analyse de variance hiérarchisée sont donnés dans le tableau 8.

SOURCE DE VARIATION	DDL	SCE	F	COMPOSANTE DE LA VARIANCE (%)
PLOMB				
Station	2	48 251.0	237.90 ***	91.5
Prélèvement	6	608.4	0.51 NS	0
Minéralisation	18	3 563.7	8.11 **	6
Mesures	54	1 318.8		2.5
CUIVRE				
Station	2	2 805.4	7.65 *	58.3
Prélèvement	6	1 099.9	3.77 *	19.3
Minéralisation	18	873.9	29.02 **	20.2
Mesures	54	90.3		2.2
FER				
Station	2	268.3	6.06 *	4.1
Prélèvement	6	132.8	1.42 NS	7.1
Minéralisation	18	279.9	39.30 **	48.9
Mesures	54	21.3		3.8

Tableau 8 - Résultats de l'analyse de variance hiérarchisée pour le plomb, le cuivre et le fer (Picot *et al*, 1987). DDL: degrés de liberté, SCE: somme des carrés des écarts, F: test de Fischer, ** différence significative au seuil de 5%, NS: différence non significative au seuil de 5%.

* le plomb:

90% de la variance totale est due à la localisation de la station de prélèvement. Il apparaît donc que le plomb possède un fort gradient au niveau de l'étang.

Bien que les coefficients de variation calculés sur chacune des trois stations soient assez importants (15 à 20%), les écarts apportés par la méthodologie ne sont pas assez élevés pour masquer ceux apportés par le choix des stations.

Il est donc judicieux de porter nos efforts sur un nombre croissant de points de prélèvement.

** le cuivre:*

La localisation des stations garde une action déterminante sur les fluctuations des concentrations en cuivre dans les sédiments (58% de la variation totale).

Les coefficients de variation calculés sont faibles, de 2 à 6%, alors que la minéralisation explique 20% de la variance totale. Cette discordance est due au fait que le cuivre possède un gradient moins fort que le plomb, sa relative homogénéité spatiale entraîne une dominance du premier niveau de variabilité moins prononcée que celle du plomb.

Il est donc préférable une fois de plus de travailler sur un plus grand nombre de stations.

** le fer:*

La répartition équivalente de la variance totale entre le premier et le troisième niveau de variabilité ne permet pas de différencier significativement une station par rapport à l'autre.

En effet, le fer n'est pas véritablement un témoin de la pollution métallique, c'est un élément constitutif majeur de la structure même du sédiment. Il a donc une répartition assez homogène sur tout l'étang.

Selon l'élément étudié, le niveau supérieur d'observation, c'est à dire inter-stations, représente 40 à 90% de la variance totale. Il existe donc une zonation de l'étang de Thau qu'il faudra mettre en évidence en échantillonnant un plus grand nombre de stations.

Les variances inter-prélèvements sont faibles par rapport à la variance inter-stations. Ceci permet d'envisager une certaine homogénéité des dépôts sédimentaires sur une zone de quelques mètres de diamètre ainsi qu'une bonne reproductibilité du moyen de prélèvement. Un seul prélèvement par station nous semble donc amplement suffisant.

Pour la mise en solution du sédiment, les variances inter-minéralisations étant non négligeables, nous avons décidé de doubler les manipulations.

Enfin, il est à noter la fiabilité du spectrophotomètre, en effet la variance occasionnée par les différentes mesures ne représente qu'une part minime de la variance totale.

1 - 5 - Méthodologie adoptée

Choix des stations

Les soixante trois stations retenues lors de l'étude pélagique du programme Ecothau n'ont pas pu être prises en compte lors de l'étude benthique, les conditions de prélèvements et d'analyses étant plus lourdes.

En ce qui concerne l'étude de la micropollution minérale, trente et une stations ont été échantillonnées (Figure 1). Réparties uniformément, elles recouvrent l'ensemble de l'étang et sont, par là même, bien représentatives des différentes influences auxquelles est soumis le milieu.

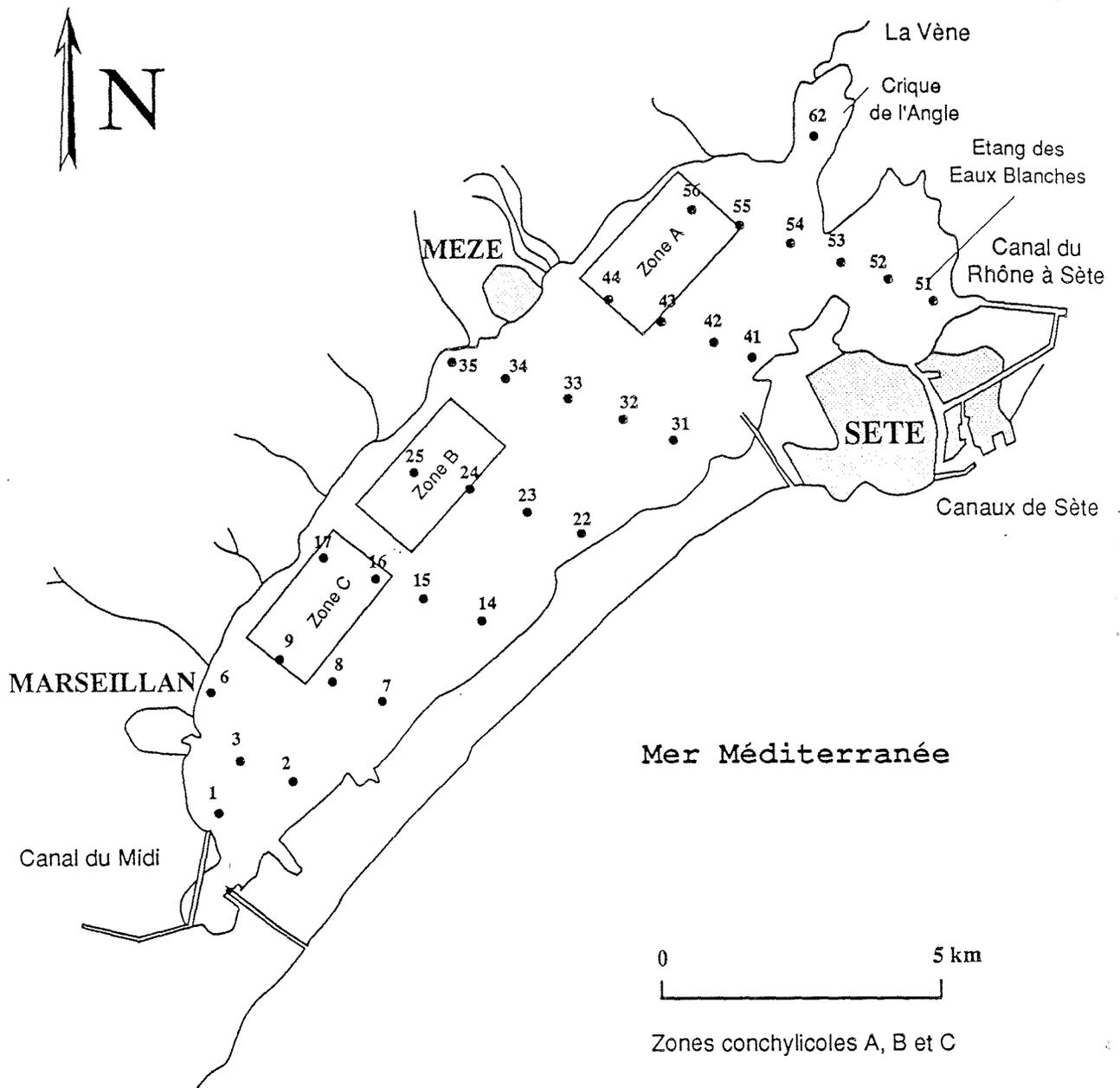


Figure 1 - Localisation des 31 stations de prélèvement.

Prélèvements

. Prélèvement par carottage:

Le prélèvement par carottage est effectué en plongée.

Les carottes sont formées de tubes en PVC transparent de 1 mètre de long et de 8 centimètres de diamètre dont les extrémités sont fermées par des bouchons en caoutchouc.

. Prélèvement par drague à main:

Pour chaque station étudiée, un seul prélèvement est réalisé en plongée à l'aide d'une drague à main de fabrication artisanale (Figure 2).

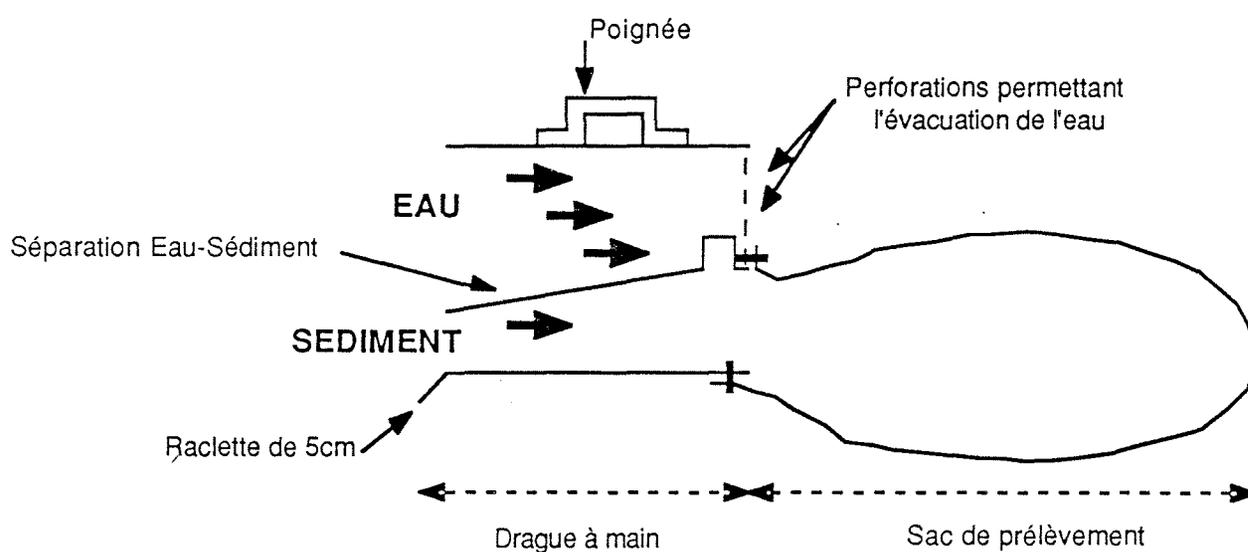


Figure 2 - Schéma de l'instrument de prélèvement: drague à main en PVC
(Coupe transversale)

Cette drague en PVC permet de récolter une grande quantité de sédiment et ne nécessite qu'un seul opérateur. Nous avons pallié les inconvénients de ce mode de prélèvement en ajoutant une palette permettant un enfoncement régulier de la drague dans le sédiment et un système de fermeture pour éviter les problèmes de lessivage lors de la remontée de l'échantillon.

Afin d'obtenir un prélèvement représentatif du dépôt, le plongeur récolte le sédiment sur une distance de un à deux mètres aux alentours de la station étudiée.

Le sédiment emprisonné dans le sac de toile est remonté jusqu'à la surface, un lien permet de fermer le sac.

Une fois sur le bateau, le sac est détaché de la drague et largement ouvert afin de pouvoir recueillir le sédiment dans un pilulier en polyéthylène, préalablement lavé à l'acide nitrique 20%. L'échantillon est extrait de la masse centrale du dépôt contenu dans le sac afin d'éviter tout effet de paroi. Le sac usagé est mis de côté, un autre sac est alors monté sur la drague pour le prélèvement suivant.

Les piluliers sont conservés à 4°C dans une glacière pendant la campagne.

Prétraitement de l'échantillon

Au laboratoire, les échantillons sont tamisés à 2mm pour éliminer les gros coquillages et galets. Le dépôt ainsi obtenu constitue le sédiment total.

Un tamisage à 63µm par voie humide d'une partie de cet échantillon total, permet l'obtention de la fraction fine du sédiment.

Le sédiment total et la fraction fine sont congelés et lyophilisés. L'appareil utilisé est un lyophilisateur type Senail CS12, la température de congélation est de -35°C, celle de lyophilisation est de 20 à 25°C.

Choix des paramètres

Ils sont destinés à refléter divers aspects de la qualité des sédiments de l'étang de Thau. On peut distinguer:

- les paramètres physiques: minéralogie et granulométrie,
- les paramètres chimiques: carbone organique, azote kjeldahl, phosphore total,
- les éléments minéraux : Al, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn.

Méthodes analytiques employées

. Etude minéralogique:

Cette analyse a été réalisée par diffraction aux rayons X au laboratoire de Géochimie Isotopique de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

. Etude granulométrique:

L'analyse du sédiment brut a été réalisée au laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marine de la Faculté de Perpignan.

L'analyse de la fraction fine du sédiment a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à laser CILAS 715.

. Dosage des paramètres chimiques:

Pour le dosage du carbone organique, de l'azote kjeldahl et du phosphore total, seul l'échantillon total a été étudié, le sédiment lyophilisé a été, au préalable, broyé et homogénéisé à 125µm.

Le dosage du carbone organique a été réalisé au laboratoire de Sédimentologie et Géochimie Marine de la Faculté de Perpignan (Cauwet, 1984).

Le dosage de l'azote kjeldahl repose sur une minéralisation de l'azote par l'acide sulfurique en présence d'un activateur de minéralisation, suivi d'un entrainement à la vapeur en milieu alcalin de l'azote ammoniacal obtenu et d'un dosage par acidimétrie avec détermination du point final par potentiométrie (Norme AFNOR X31-111, 1983). Les formes dosées sont principalement l'azote organique et ammoniacal. Les résultats sont exprimés en mg/g.

Le dosage du phosphore total repose sur une minéralisation sous pression d'une prise d'essai de l'échantillon en présence d'acide sulfurique et de persulfate de potassium, suivie d'un dosage spectrophotométrique des orthophosphates obtenus (Martin, 1987). Les résultats sont exprimés en mg/g.

. Dosage des éléments minéraux:

La minéralisation de l'échantillon total et de la fraction fine, broyés et homogénéisés à 125 μ m, est réalisée par le mélange HNO₃ / HCl 3/1 V.V en bombe.

Les réactifs utilisés: les acides chlorhydrique d=1.17 et nitrique d=1.40 sont des produits Merck d'analyse.

Les bombes et la verrerie nécessaires sont préalablement lavées à l'acide nitrique 20% et rincées avec de l'eau bidistillée.

Le protocole d'attaque est le suivant: la prise d'essai, 1g de sédiment sec, humectée de quelques gouttes d'eau bidistillée, est attaquée par 10ml du mélange HNO₃ / HCl 3/1 V.V dans une bombe en téflon à 105°C pendant 4 heures. Après refroidissement, le contenu est filtré sur membrane millipore type HA 0.45 μ m ajusté à 50ml avec HNO₃ 1M.

Pour chaque échantillon et pour chacune des fractions étudiées (inférieures à 2 mm et à 63 μ m), deux minéralisations sont réalisées.

Les éléments étudiés (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme en utilisant pour le plomb une correction de l'absorption non spécifique par une lampe au deutérium (Pinta, 1980). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre VARIAN AA 475, pour le dosage en flamme et en émission. Le cadmium a été dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique en four avec une correction de l'absorption non spécifique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre VARIAN AA 1275 équipé d'un four GTA 95. L'aluminium, le calcium et le magnésium ont été dosés en flamme au spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin - Elmer Modèle 2280.

. Dosage du mercure:

Ce métal a été dosé par la méthode classique d'absorption atomique sans flamme. Après oxydation nitrique en bombe pendant 4 heures à 105°C, puis réduction par du chlorure stanneux, les vapeurs de mercure sont entraînées par un courant d'air sec et dirigées vers une cellule placée sur le trajet optique d'une lampe à vapeur de mercure, émettant à 253.7nm.

Les résultats sont exprimés en μ g/g. Les réactifs utilisés sont des produits Merck Spécial Mercure. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Mercury Analyser System Coleman 50.

Les différents points constituant la méthodologie utilisée pour l'étude des métaux lourds dans les sédiments de l'étang de Thau sont résumés dans la figure 3.

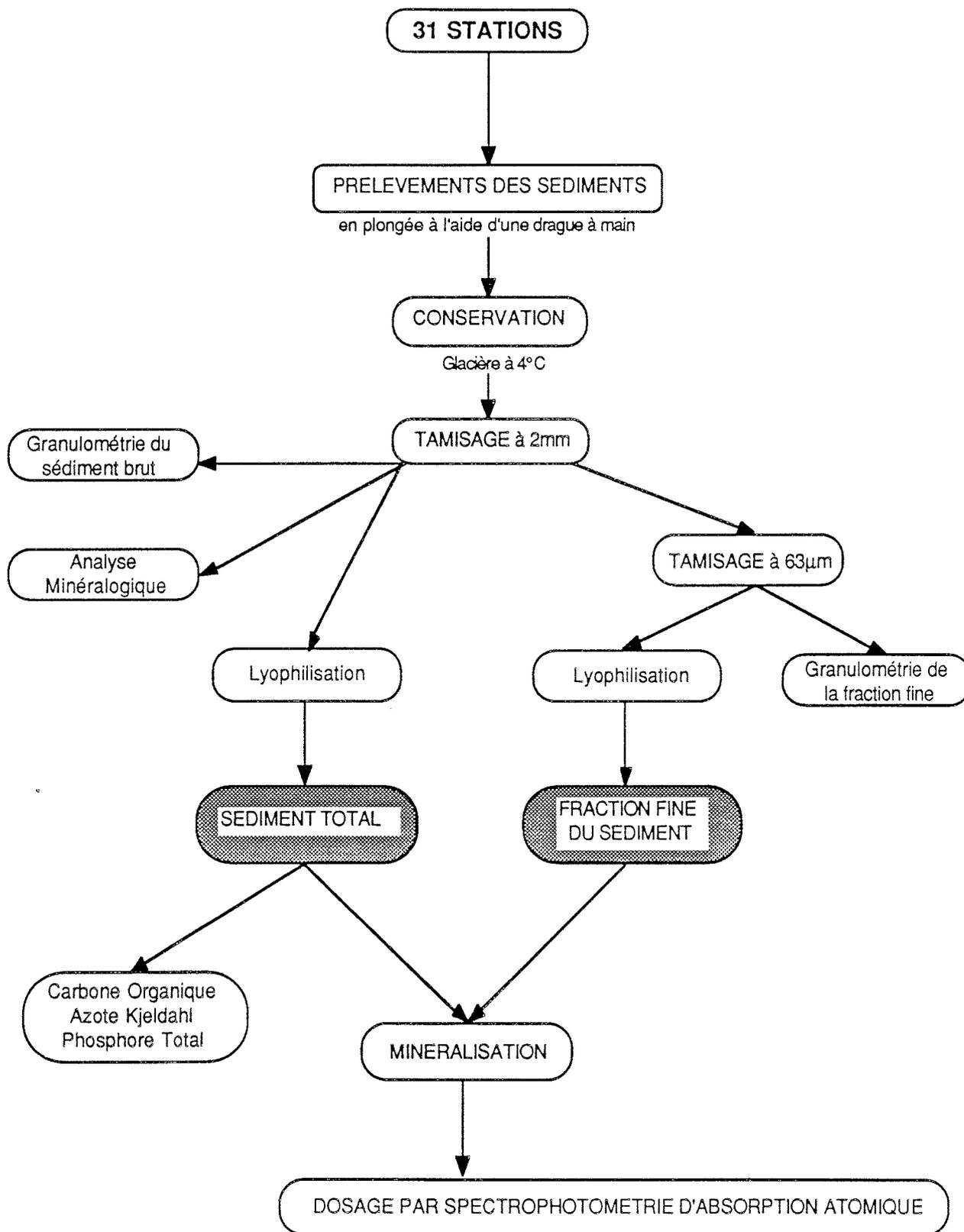


Figure 3 - Méthodologie d'étude

2 - ETUDE DE LA MICROPOLLUTION MINERALE DE L'ETANG DE THAU

2 - 1 - Caractérisation minéralogique et physique des sédiments

2 - 1 - 1 - Texture des sédiments

La description des sédiments bruts a été réalisée sur chacun des prélèvements, elle consiste en une caractérisation qualitative (aspect, couleur, odeur, absence ou présence de coquillages, de débris végétaux...) de chacun des dépôts (Tableau 9).

Les stations 2,3,7,17,22,31 sur le pourtour occidental de l'étang possèdent une matrice sédimentaire sableuse, vierge pour la station 31, et riche en débris végétaux et en coquillages entiers, souvent vivants, pour les autres stations. Seules les stations 1 et 6, situées dans la même zone de l'étang que les stations précédentes se différencient. La station 1, à l'aval du Canal du Midi, possède un sédiment plus pâteux et de couleur rouille. La station 6 se trouve tout près des cabanes de pêcheurs de Marseillan et est très riche en débris coquillés concassés provenant de l'activité des conchyliculteurs, sa matrice sédimentaire est de couleur noire, pâteuse et de forte odeur.

La partie centrale et la région nord-est de l'étang sont formées de sédiments vaseux, pâteux ou liquides et de couleurs variables. Les stations proches des zones sableuses (stations 8,14,34,35) sont formées d'une matrice sédimentaire pâteuse, de couleur claire, riche en coquillages vivants, en débris coquillés et végétaux. Les stations situées dans la zone conchylicole C (stations 6,15,16) possèdent un sédiment vaseux, noir, liquide et riche en coquillages vivants ou morts, alors que dans la zone B (stations 24,25), le sédiment est plus pâteux et surtout très pauvre en coquillages et en débris végétaux.

Le quart nord-est de l'étang se caractérise essentiellement par des dépôts vaseux, liquides, noirs et riches en débris coquillés et en coquillages morts.

Enfin, la station 62 dans la crique de l'Angle se différencie; sa matrice sédimentaire est formée de vase pâteuse, de couleur claire, riche en petits coquillages vivants et en débris végétaux.

2 - 1 - 2 - Analyse minéralogique

A l'échelle géologique, l'étang de Thau est une lagune de petite dimension, il est donc normal que les sédiments récoltés soient de nature minéralogique semblable. Ils sont essentiellement formés de quartz, d'aragonite, de calcite et d'argiles (Tableau10).

Stations	Aspect							Couleur			Odeur	Coquillages			Débris Végétaux	Algues	Vierge
	Sableux	Vaseux	Grossier	Pateux	Fin	Liquide	En suspension	Marron	Gris	Noir		Mort	Vivant	Débris			
1		X		X				X				X					
2	X					X		X				X					
3	X		X					X				X		X			
6		X		X						X	X			X			
7	X		X					X	X			X		X			
8		X		X				X					X	X			
9		X				X				X			X	X		X	
14		X		X				X	X					X			
15		X					X			X			X				
16		X		X				X				X					
17	X					X							X			X	
22	X					X				X						X	
23		X					X			X	X				X		
24		X		X						X					X		X
25		X					X			X					X		
31	X		X							X							X
32		X					X			X		X	X				
33		X						X	X			X					
34		X				X				X			X	X		X	
35		X	X					X	X				X	X		X	
41		X					X			X		X					
42		X		X				X							X		
43		X					X								X		X
44		X		X						X					X		X
51		X					X			X					X		
52		X					X			X					X		
53		X		X						X		X					
54		X					X			X					X		
55		X					X	X		X							X
56		X		X						X		X					
62		X		X				X	X				X		X		

Tableau 9 - Description qualitative des sédiments.

<i>Stations</i>	<i>Quartz</i>	<i>Aragonite</i>	<i>Calcite</i>	<i>Kaolinite</i>	<i>Illite</i>	<i>Dolomite</i>	<i>Feldspath</i>	<i>Gypse</i>
1	x	x	x	x	x		x	
2	x	x	x	x	x			
3	x	x	x	x	x	x		
6	x	x	x					
7	x	x	x	x	x			
8	x	x	x		x			
9	x	x	x	x	x			
14	x	x	x	x	x			
15	x	x	x		x			
16	x	x	x		x			
17	x	x	x	x	x	x		
22	x		x	x	x	x	x	
23	x	x	x		x	x		
24	x		x	x	x			x
25	x	x	x		x			
31	x		x	x	x			
32	x	x	x					
33	x		x		x			
34	x	x	x		x			
35	x	x	x	x	x			
41	x	x	x	x	x			
42	x	x	x	x	x			
43	x	x	x	x	x			
44	x	x	x					
51	x		x	x	x			
52	x	x	x	x	x			
53	x	x	x	x	x	x		
54	x		x	x	x		x	
55	x		x	x	x			
56	x		x	x	x			
62	x	x	x	x	x			

Tableau 10 - Résultats de l'analyse minéralogique des sédiments

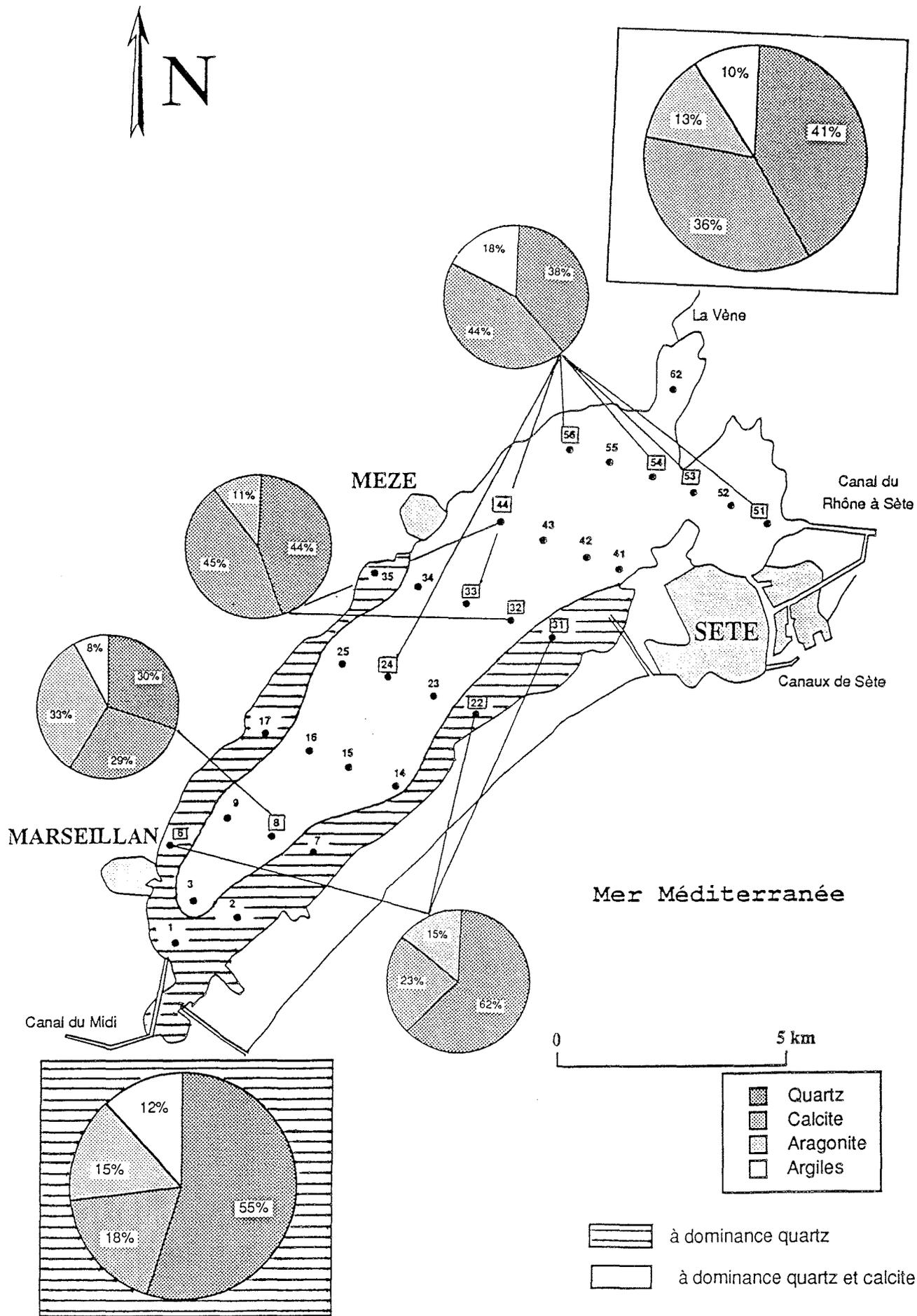


Figure 4 - Répartition minéralogique des sédiments de l'étang de Thau.

Le quartz, d'origine détritique, est associé à une granulométrie demi-fine, plus le sédiment sera grossier, plus il sera riche en quartz. Le quartz provient du continent, de la dégradation des plateaux calcaires du bassin versant et basaltique du Cap d'Agde.

L'aragonite et la calcite sont deux particules minérales, de même formule chimique CaCO_3 mais qui ne cristallisent pas de la même manière. L'aragonite est une particule minérale instable issue de la dégradation des coquillages qui se transforme en calcite, particule stable. L'origine de l'aragonite et de la calcite est interne à la lagune, ces deux minéraux reflètent l'équilibre du milieu aquatique.

Les argiles: la kaolinite et l'illite, sont d'origines continentale ou fluviale et proviennent d'un apport externe à la lagune.

A l'aide d'une estimation semi-quantitative de l'analyse minéralogique, les sédiments étudiés sont classés en deux grands groupes:

- les sédiments riches en quartz
- les sédiments riches en quartz et en calcite.

Cette classification permet d'isoler les stations 1, 2, 6, 7, 17, 22, 26 et 35 de l'ensemble de l'étang. Ces stations riches en quartz se situent sur le pourtour occidental de l'étang (Figure 4).

Au sein de ces deux groupes, quelques particularités sont à noter:

- la station 8 où l'aragonite constitue la principale nature minérale,
- les stations 6, 22 et 31 à dominance quartz, dépourvues d'argile,
- les stations 32 et 44 à dominance quartz et calcite, dépourvues d'argile,
- les stations 24, 33, 51, 53, 54 et 56 dépourvues d'aragonite.

L'analyse minéralogique a permis de découper l'étang en deux grands groupes: l'un sur le pourtour occidental de l'étang riche en quartz et l'autre au centre et au nord de l'étang riche en quartz et en calcite.

La présence d'aragonite, particule minérale métastable, dans 85% des sédiments de la lagune prouve que ces dépôts sont en train de se transformer, de se créer et sont dépendants de la vie de l'écosystème. Contrairement à des dépôts d'origine continentale, agés et stables, ceux de l'étang de Thau sont jeunes et instables.

2 - 1 - 3 - Analyse granulométrique

L'analyse du sédiment brut porte uniquement sur une vingtaine de stations. Leur distribution granulométrique permet de classer les sédiments en trois principaux groupes (Figure 5).

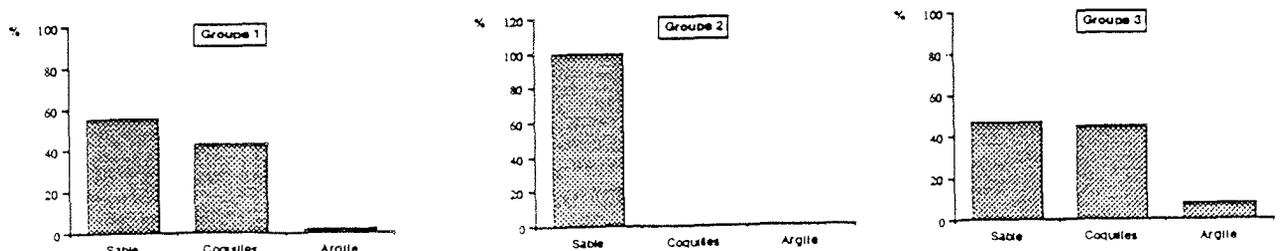


Figure 5 - Distribution granulométrique des trois groupes de sédiments.

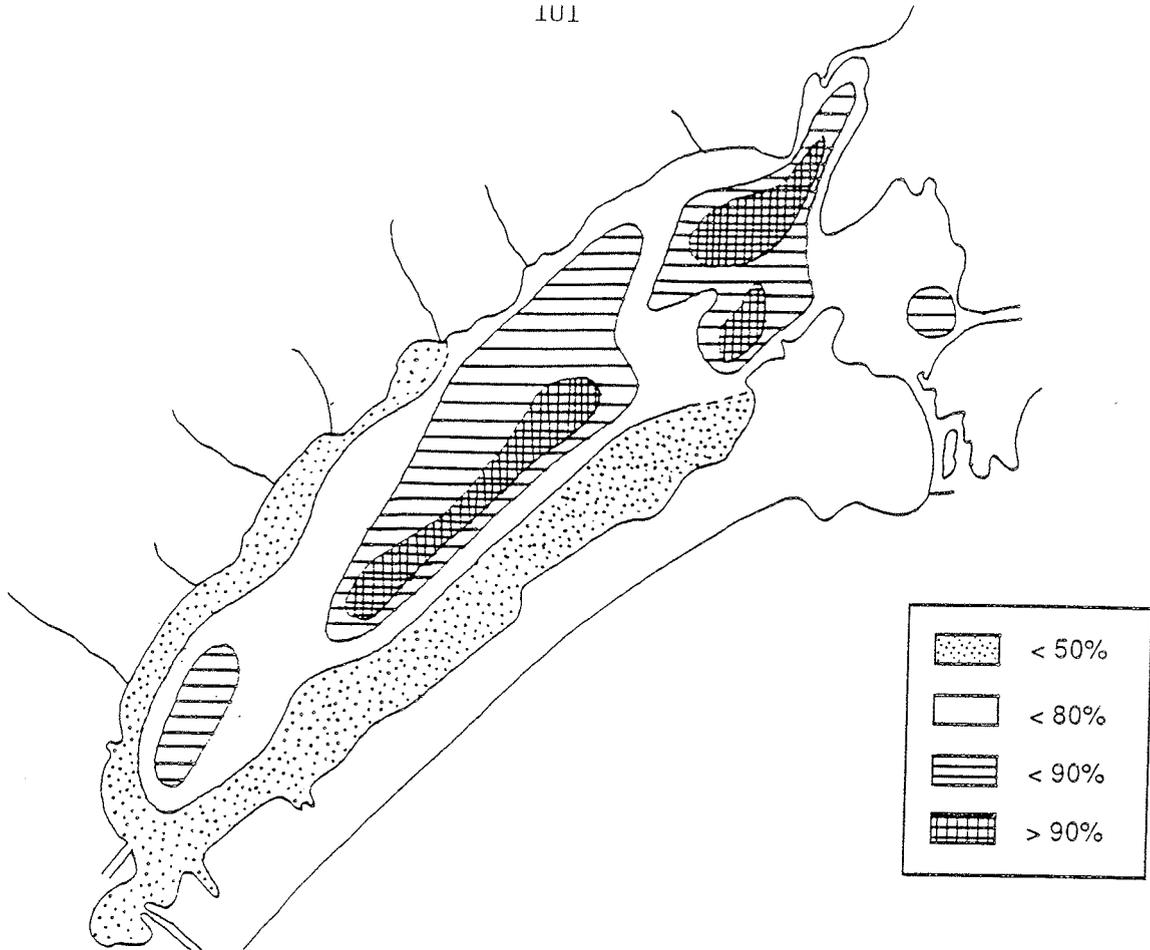


Figure 6 - Granulométrie du sédiment superficiel. Rapport en % de la fraction inférieure à $63\mu\text{m}$ ramenée au sédiment total.

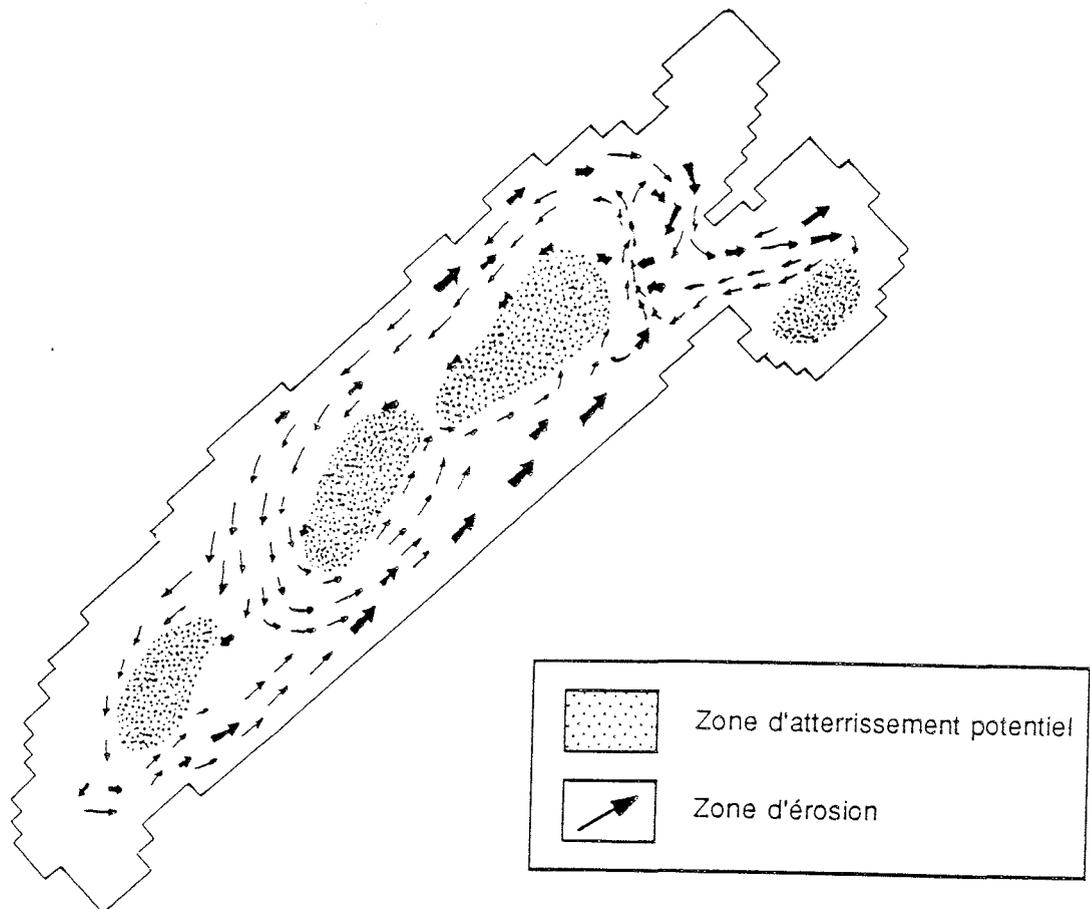


Figure 7 - Répartition spatiale fréquentielle des valeurs des tensions de fond.

Le groupe 1 comprend les stations 1, 2, 3, 6, 8, 14, 17 et 35, situées dans le sud de l'étang et formées d'une matrice sédimentaire sableuse et coquillée (315 à 1000 μ m).

Le groupe 2 est formé d'une seule station (31) constituée uniquement de sable fin (40 à 250 μ m).

Le groupe 3 comprend les stations 16, 23, 25, 33, 42, 44, 51, 53, 55 et 62, situées dans le centre et la partie nord de l'étang. Leur matrice sédimentaire bien que sableuse est enrichie en argile, le pourcentage d'argile variant de 4 à 22% du sédiment total.

L'analyse de la granulométrie fine inférieure à 63 μ m a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à laser. L'étude du rapport de la fraction inférieure à 63 μ m sur l'échantillon total, permet de visualiser les dépôts de particules fines au sein de l'étang (Figure 6). Ces dernières sont abondantes à l'aval du Canal du Midi (stations 3 et 9), au centre de l'étang (stations 15, 23, 32, 44 et 24, 33, 34), à l'aval de la Vène (stations 62, 55, 42 et 54) et à l'aval des canaux du Rhône à Sète (stations 51). Les stations très pauvres en particules fines (stations 1, 2, 6, 7, 14, 17, 22, 31 et 35) sont situées sur tout le pourtour occidental de l'étang.

2 - 1 - 4 - Discussion

L'étude qualitative, minéralogique et granulométrique aboutissent à un même découpage de l'étang. L'explication d'une telle répartition des sédiments au sein de la lagune a été donnée par l'analyse hydrodynamique du bassin réalisée par Millet (1989).

Son modèle simulant la localisation probabiliste d'un phénomène érosif dans le bassin, permet d'isoler les endroits où la probabilité de remise en suspension du sédiment est la plus forte et d'orienter les tendances du mouvement des particules. La carte des répartitions spatiales fréquentielles des tensions de fond (Figure 7) fait apparaître assez nettement quatre zones où le piégeage des sédiments est favorisé par une énergie faible et par la convergence des tensions de fond à l'ouest, au centre et à l'extrémité orientale du bassin. Il ressort également une couronne d'érosion potentielle fréquente sur tout le pourtour occidental du bassin ainsi qu'une bande d'érosion moins fréquente située dans le centre.

La superposition de la carte granulométrique et celle des tensions de fond confirme la bonne adéquation entre la répartition observée de la fraction fine du sédiment et la localisation des zones de piégeage au sein de la lagune. La seule différence existante entre ces deux cartes se situe à l'aval du débouché de la Vène, cet apport continental n'ayant pas été pris en compte dans le modèle hydrodynamique.

L'étude minéralogique a permis de définir les sédiments de l'étang de Thau, comme sédiments jeunes. L'étude hydrodynamique vient confirmer cette hypothèse. Les sédiments riches en quartz sur tout le pourtour occidental, ne sont pas d'origine continentale mais subissent un fort phénomène d'érosion. L'absence d'argile aux stations 6, 22 et 31 correspond à de fortes remises en suspension des sédiments entraînant la fuite des particules fines vers les zones de piégeage. Les stations 32 et 44, dépourvues d'argile, se situent dans la bande d'érosion située dans le centre de l'étang. L'absence d'aragonite aux stations 24, 33, 51, 53, 54 et 56 s'explique par la proximité d'un apport continental provenant de la Vène.

2 - 2 - Caractérisation chimique des sédiments

2 - 2 - 1 - Matière organique et nutriments

* *Le carbone organique*

La répartition du carbone organique montre un gradient de concentration avec de faibles teneurs dans le sud et de plus fortes teneurs dans le nord de la lagune (Figure 8). Les teneurs maximales sont atteintes dans l'étang des Eaux Blanches et aux alentours de la station 56, au niveau de la zone A des tables conchylicoles; la teneur moyenne est de 25.7 mg/g (Tableau 11).

* *Le phosphore total*

Les teneurs moyennes de l'étang en phosphore total s'élèvent à environ 0.7 mg/g de sédiment (Tableau 11).

La distribution spatiale du phosphore total (Figure 8) montre un gradient de concentration avec de faibles teneurs dans la partie sud de l'étang et de fortes teneurs dans la partie nord de l'étang avec un maximum de 1535 µg/g à la station 51, dans l'étang des Eaux Blanches.

* *L'azote kjeldahl*

Les teneurs moyennes de l'étang en azote kjeldahl s'élèvent à environ 3 mg/g de sédiment (Tableau 11).

La distribution spatiale de l'azote (Figure 8) montre un gradient de concentration moins prononcé que celui du phosphore total. Le sud de l'étang est pauvre en composés azotés. Ces derniers se concentrent vers le centre et le nord-est de l'étang pour atteindre un maximum de 7.95 mg/g au nord-ouest de l'étang à la station 56.

Les corrélations obtenues entre ces trois descripteurs sont significatifs à un seuil de 0.001 (Tableau 12).

	<i>Carbone Organique</i>	<i>Phosphore Total</i>	<i>Azote kjeldahl</i>
<i>Carbone Organique</i>	1		
<i>Phosphore total</i>	0.753 ***	1	
<i>Azote kjeldahl</i>	0.731 ***	0.551 ***	1

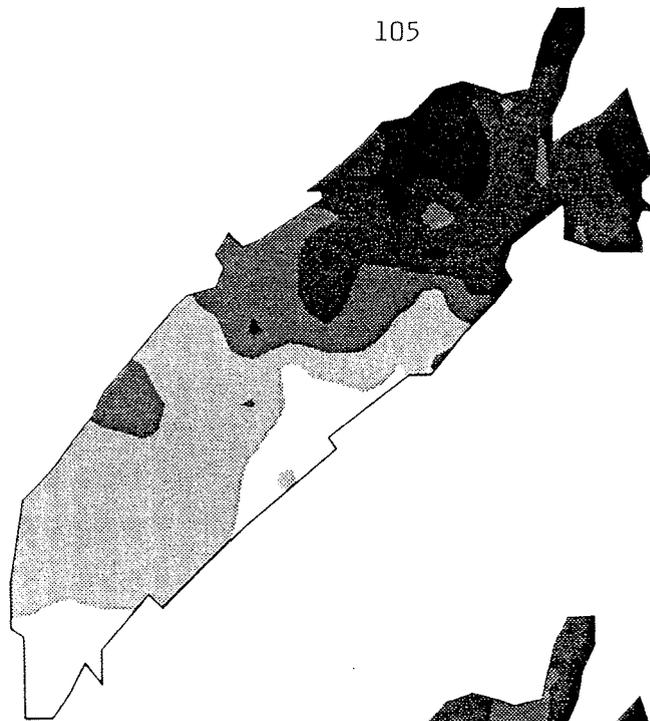
Tableau 12 - Corrélations entre le carbone organique, le phosphore total et l'azote kjeldahl.

La relation entre le phosphore et l'azote est plus faible, bien que ces deux variables aient des répartitions spatiales semblables, leurs maxima ne se situent pas dans la même zone: près de la station 56 pour l'azote, dans l'étang des Eaux Blanches pour le phosphore. La distribution spatiale du carbone organique englobe les différentes caractéristiques des répartitions de l'azote et du phosphore.

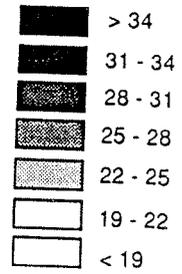
<i>STATIONS</i>	<i>Carbone Organique</i> mg/g	<i>Phosphore Total</i> mg/g	<i>Azote Kjeldahl</i> mg/g
1	24.0	0.56	1.87
2	7.5	0.36	0.84
3	18.5	0.38	2.26
6	9.5	0.32	1.33
7	5.0	0.20	0.58
8	19.8	0.28	2.43
9	53.6	0.91	0.08
14	22.0	0.54	2.84
15	39.3	0.77	5.85
16	27.4	0.44	3.55
17	12.4	0.29	1.21
22	1.1	0.28	0.37
23	34.1	0.83	4.82
24	46.0	0.81	5.75
25	10.7	0.28	1.17
31	1.4	0.32	0.16
32	40.1	0.92	3.99
33	41.9	0.96	6.13
34	19.7	0.57	2.60
35	10.2	0.62	1.14
41	41.2	0.86	5.50
42	27.9	0.58	4.16
43	34.8	0.98	4.75
44	34.1	0.70	4.99
51	41.1	1.54	5.97
52	22.7	1.41	0.08
53	22.2	0.77	2.94
54	27.0	0.80	0.19
56	53.0	1.40	7.96
62	23.6	0.71	3.56

Tableau 11-Carbone Organique, Phosphore total, Azote Kjeldahl
des sédiments de l'étang de Thau (Mancini, 1988).

a -



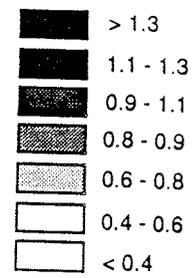
Carbone organique mg/g



b -



Phosphore Total mg/g



c -



Azote Kjeldalh mg/g

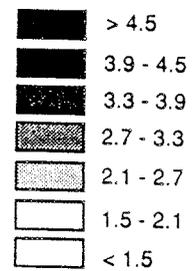


Figure 8 - Répartitions spatiales du carbone organique(a), du phosphore total (b) et de l'azote kejldalh (c).

2 - 2 - 2 - Eléments minéraux

L'étude de treize éléments minéraux sur l'échantillon total et la fraction fine des sédiments de l'étang de Thau a abouti à près de 1500 résultats. Les données complètes sont rassemblées sous forme de tableaux récapitulatifs en annexe 2.

Sur quelques uns des éléments étudiés: cadmium, chrome, cuivre, fer, manganèse, plomb et zinc, nous avons réalisé une analyse de variance hiérarchisée, pour tester la variabilité inter-stations (31 stations), inter-minéralisations (2 attaques par sédiment) et inter-mesures (2 mesures par minéralisation).

Effectuée sur chacune des fractions étudiées, cette analyse (annexe 3) a montré que la majorité de la variance totale (90 à 98%) est due à la localisation des stations mettant en évidence l'existence de gradient de concentration au sein de l'étang pour chacun des éléments étudiés. Les variabilités inter-minéralisations et inter-mesures sont faibles soulignant ainsi la fiabilité et la reproductibilité de la méthode d'analyse. Ces résultats viennent corroborer les résultats obtenus lors de la campagne de pré-échantillonnage.

Pour chaque élément, les valeurs moyennes calculées sur les 31 stations sont donnés dans le tableau 13. L'examen de ce tableau révèle:

- d'une part, que quelque soit l'élément étudié, les teneurs mesurées dans la fraction fine sont plus importantes que celles mesurées sur l'échantillon total. La fraction inférieure à 63 μ m est la fraction la plus active du sédiment (Ongley *et al*,1982).

- d'autre part, que les corrélations existantes entre les teneurs observés dans la fraction fine et sur l'échantillon total sont positives avec un fort seuil de significativité: 0.1% pour Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb et Zn et 5% pour Hg et Ni.

2 - 3 - Répartition spatiale des éléments minéraux au sein de l'étang de Thau

Les répartitions spatiales des éléments étudiés ont été cartographiées à l'aide de la méthode univariée de krigeage (Legendre & Fortin, 1989).

L'analyse des cartographies obtenues permet de regrouper les éléments minéraux ayant sensiblement la même distribution spatiale:

- L'aluminium, le chrome, le cobalt, le fer, le magnésium et le nickel
- le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc
- le mercure
- le calcium
- le manganèse.

a -

		Sédiment total				Fraction fine			
		Moyenne	Ecart type	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart type	Minimum	Maximum
Al	mg/g	14.3	6.9	2.7	26.4	18.8	7.1	5.8	33.4
Cd	µg/g	0.33	0.24	0.02	0.87	0.42	0.31	0.08	1.42
Ca	mg/g	133.5	41.1	76.5	221.5	151.0	47.3	82.5	26.5
Co	µg/g	18.6	4.2	5.2	24.3	20.4	6.1	8.3	28.4
Cr	µg/g	28.3	11.2	8.9	53.6	38.1	10.5	24.2	62.3
Cu	µg/g	56.7	38.0	3.2	129.2	72.0	36.8	9.6	144.8
Fe	mg/g	14.0	7.6	2.6	25.8	18.5	7.4	5.0	33.3
Hg	µg/g	0.13	0.12	0.02	0.47	0.31	0.38	0.05	1.49
Mg	mg/g	8.00	2.75	2.70	12.50	8.70	2.16	3.90	13.90
Mn	µg/g	205.57	41.57	111.80	284.60	336.14	47.14	141.30	350.10
Ni	µg/g	31.50	10.27	10.10	52.90	44.53	9.22	24.80	63.70
Pb	µg/g	54.87	26.02	11.90	106.50	66.89	26.64	20.20	116.20
Zn	µg/g	136.64	111.96	17.30	466.00	168.76	113.84	20.10	536.80
Nk	mg/g	2.97	2.22	0.08	7.96				
PT	mg/g	0.69	0.35	0.20	1.54				
C Org.	mg/g	26.4	15.0	1.1	53.6				

b -

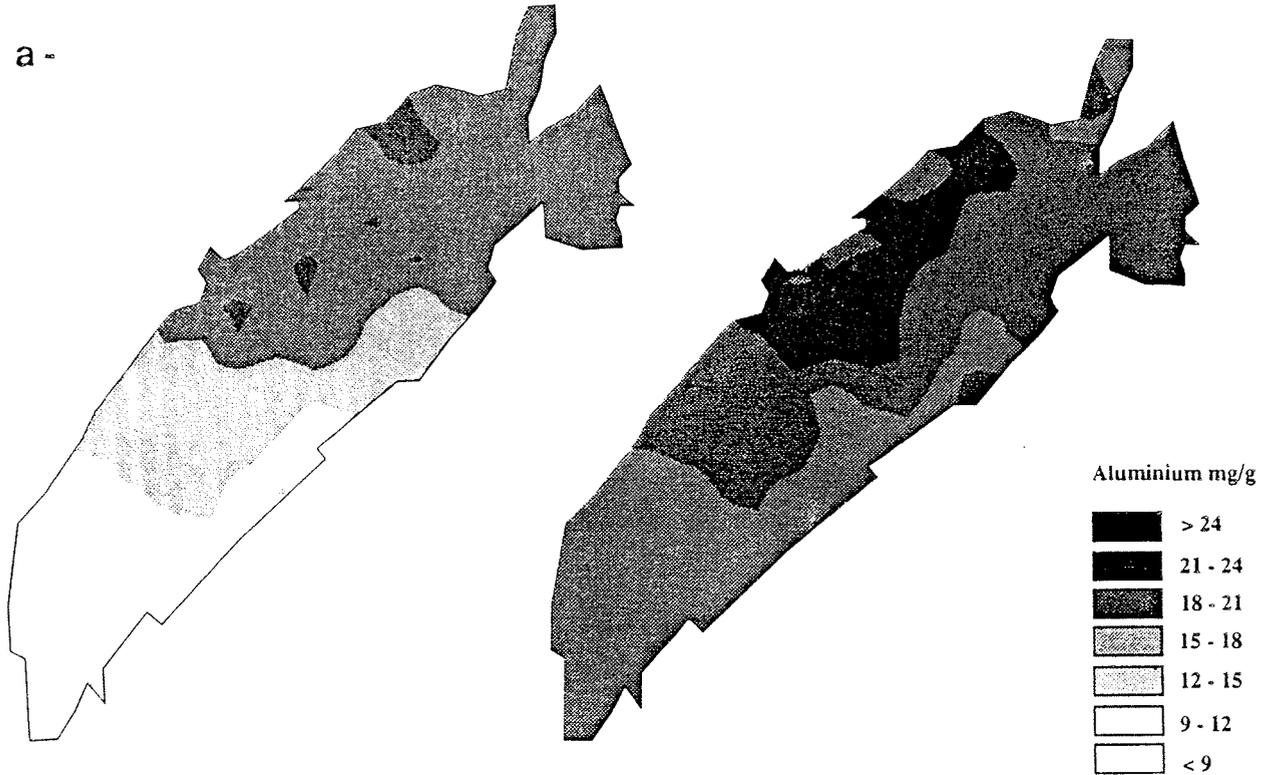
	Corrélations	
Al	0.929	***
Cd	0.810	***
Ca	0.685	***
Co	0.841	**
Cr	0.702	***
Cu	0.968	***
Fe	0.875	***
Hg	0.394	*
Mg	0.738	***
Mn	0.823	***
Ni	0.361	*
Pb	0.923	***
Zn	0.968	***

Tableau 13 - Moyenne, écart type, minimum et maximum des différents paramètres chimiques mesurés sur la fraction fine et sur l'échantillon total (a). Corrélations entre les teneurs en éléments métalliques de la fraction fine et de l'échantillon total (b).

Sédiment total

Fraction fine

a -



b -

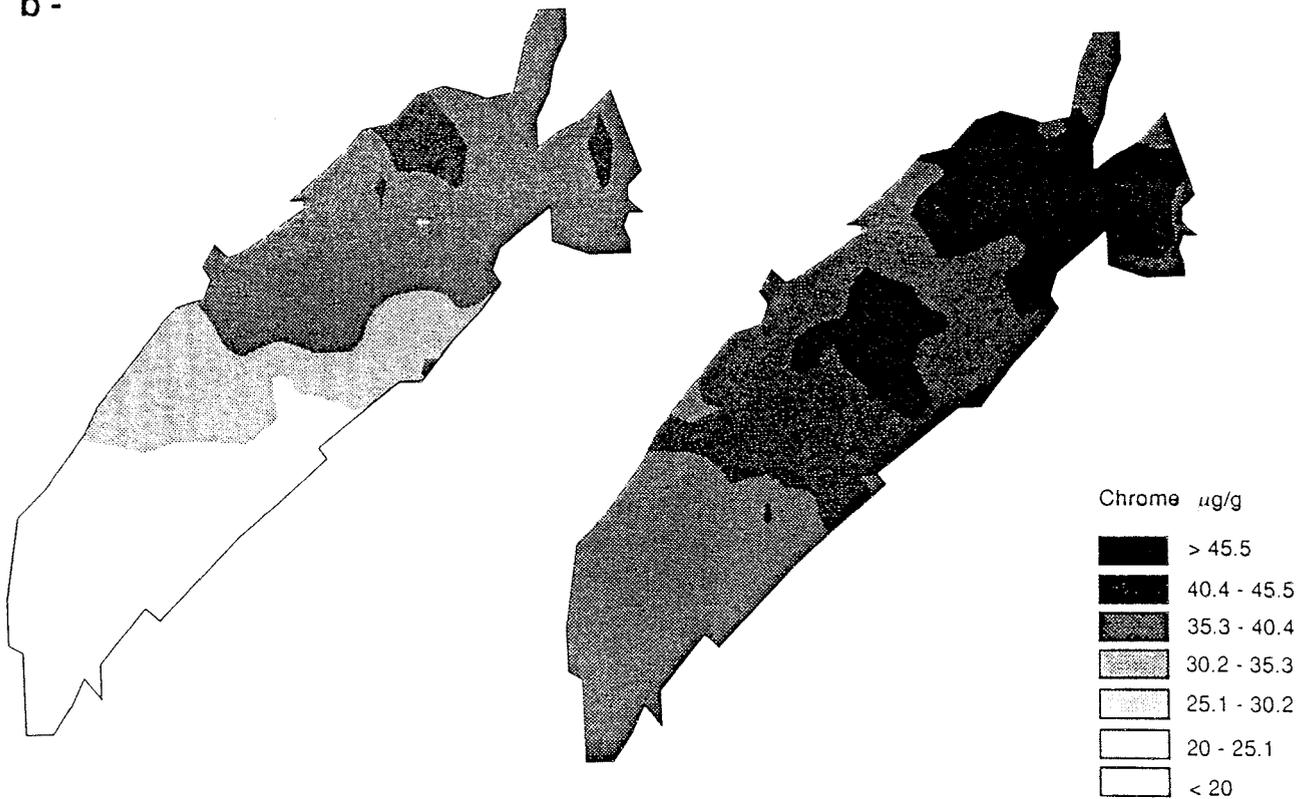


Figure 9 - Répartitions spatiales de l'aluminium (a) et du chrome (b).

Sédiment total

Fraction fine

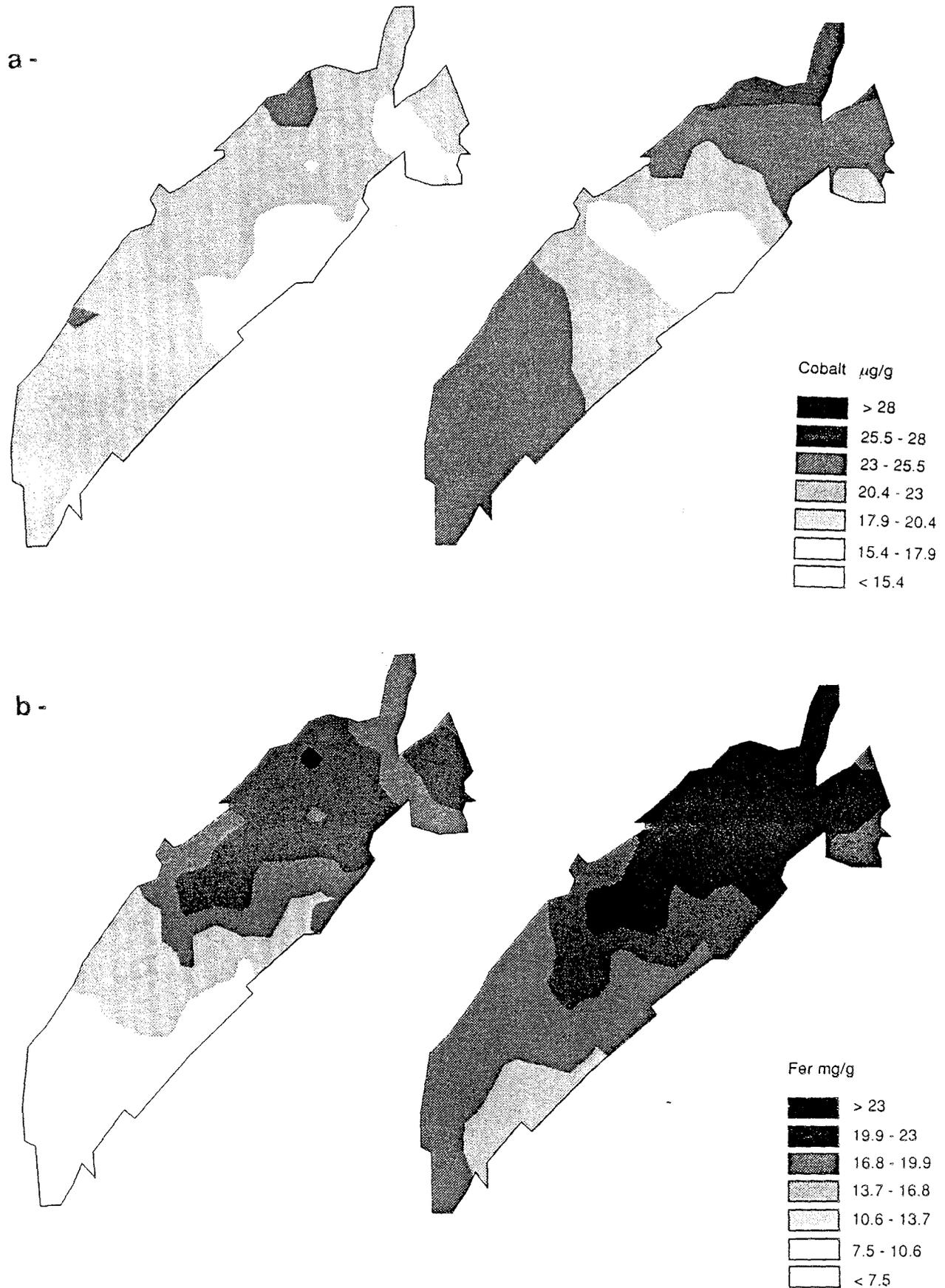
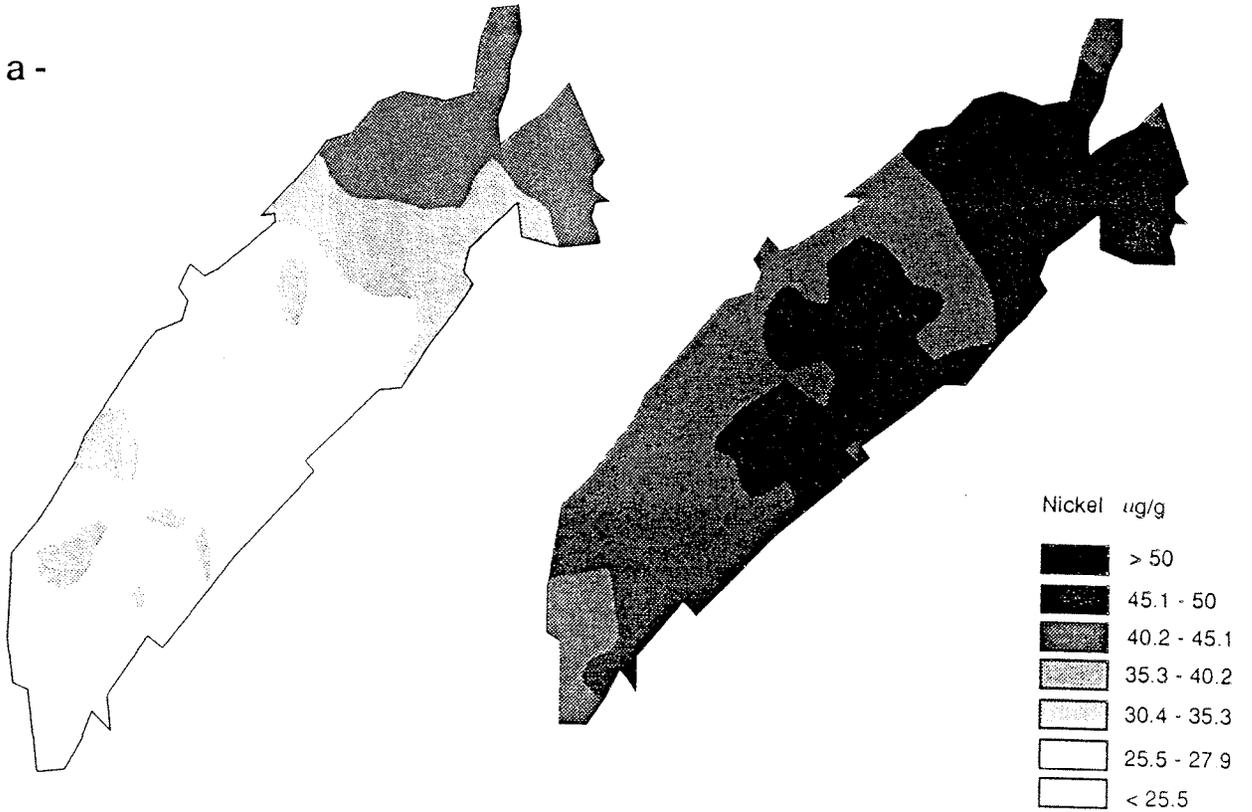


Figure 10 - Répartitions spatiales du cobalt (a) et du fer (b).

Sédiment total

Fraction fine

a -



b -

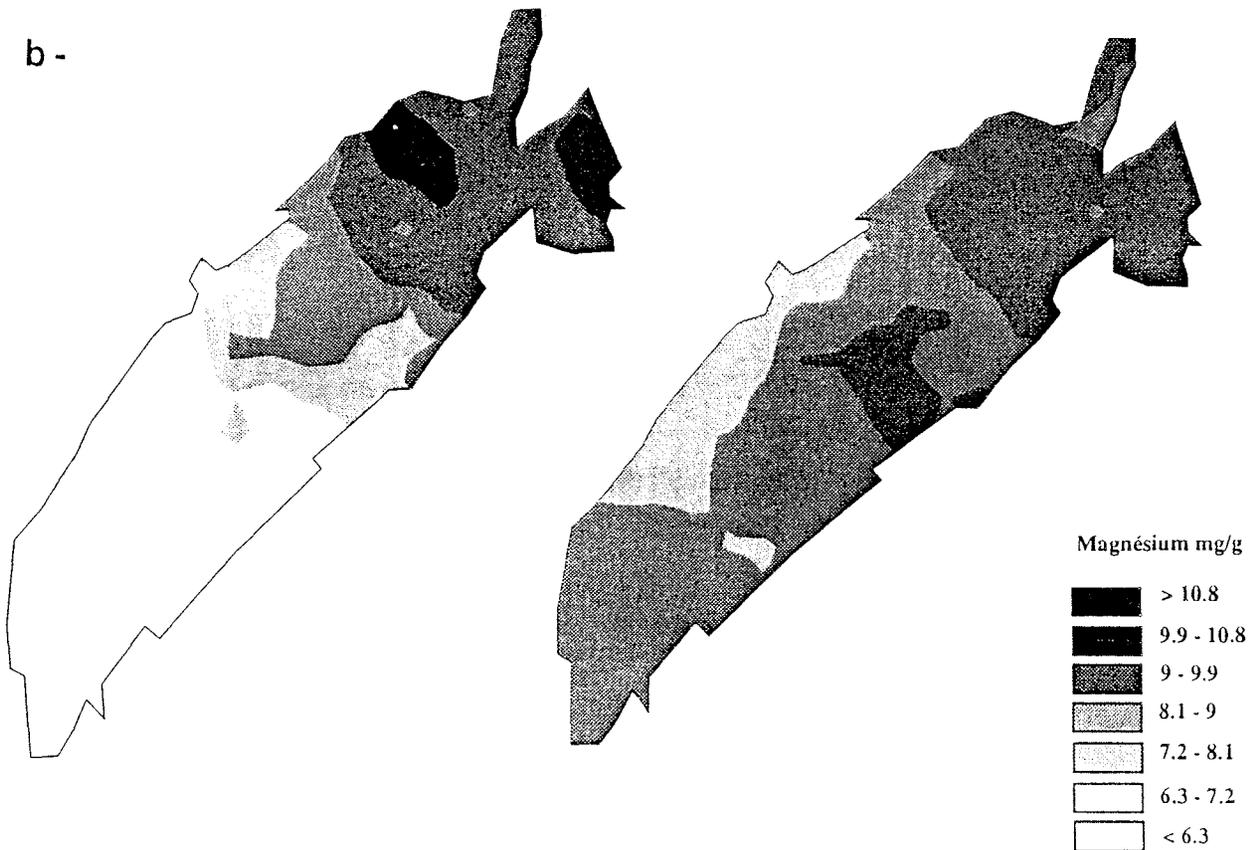


Figure 11 - Répartitions spatiales du nickel (a) et du magnésium (b).

* *L'aluminium, le chrome, le cobalt, le fer, le magnésium et le nickel*

Ces cinq éléments se caractérisent par une répartition spatiale assujettie à un gradient pour l'échantillon total et par une répartition spatiale relativement homogène sur l'ensemble de l'étang pour la fraction fine du sédiment. L'étude du sédiment total met en évidence une zone de fortes concentrations dans la partie nord et une zone de faibles concentrations dans la partie sud de l'étang. L'étude de la fraction fine met en évidence des teneurs assez homogènes sur l'étang avec des maxima essentiellement localisés dans la partie nord de la lagune (Figures 9, 10 et 11).

La région nord de l'étang correspond à une zone riche en matière organique où la sédimentation de particules fines est importante. Ces deux caractéristiques sont à l'origine des fortes concentrations mesurées aussi bien dans le sédiment total que dans la fraction fine.

La région sud de l'étang correspond à une zone de forts courants qui ne permettent pas la sédimentation d'argiles et de limons. La présence de particules grossières peu sujettes à l'adsorption de la matière organique et des éléments minéraux, explique les faibles concentrations mesurées dans le sédiment total.

La présence de teneurs relativement homogènes sur l'ensemble de l'étang dans la fraction fine montre que les éléments métalliques étudiés sont liés à cette coupure granulométrique et que leur origine semble être naturelle avec toutefois des maxima dus à l'activité humaine dans la région nord de l'étang. Espeut *et al*, 1982, ont montré après minéralisation sélective que le chrome est essentiellement lié à la fraction résiduelle du sédiment lagunaire prouvant ainsi l'origine naturelle des teneurs en chrome.

* *Le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc*

Ces quatre éléments se caractérisent par des répartitions spatiales à très forts gradients (Figure 12 et 13).

L'étude du sédiment total et de la fraction fine aboutit à une même distribution des concentrations de ces métaux lourds, avec des maxima dans la zone nord de l'étang essentiellement dans l'étang des Eaux Blanches pour le cadmium et le zinc et près de la côte ouest à proximité de Bouzigues pour le cuivre et le plomb.

Cette uniformité de répartitions semble indiquer qu'il y ait un apport général d'origine allochtone en métaux lourds dans la région nord de l'étang. Les répartitions spatiales semblent indiquer par la localisation des maxima mesurés, une origine plutôt agricole provenant du bassin versant pour la micropollution en cuivre et en plomb et une origine plutôt industrielle et portuaire pour le cadmium et le zinc.

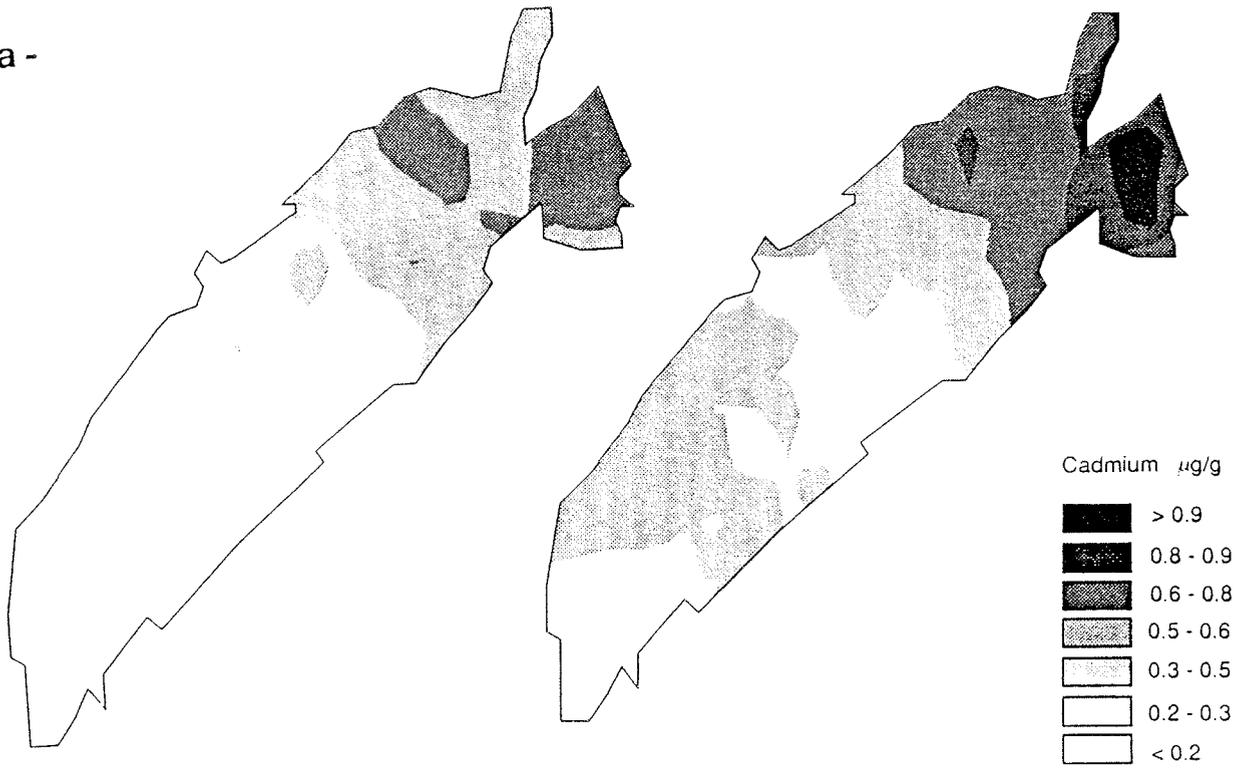
* *Le mercure*

Les teneurs mesurées dans l'échantillon total sont inférieures à 0.3 µg/g. La distribution observée est relativement homogène sur l'ensemble de l'étang (Figure 14a).

Sédiment total

Fraction fine

a -



b -

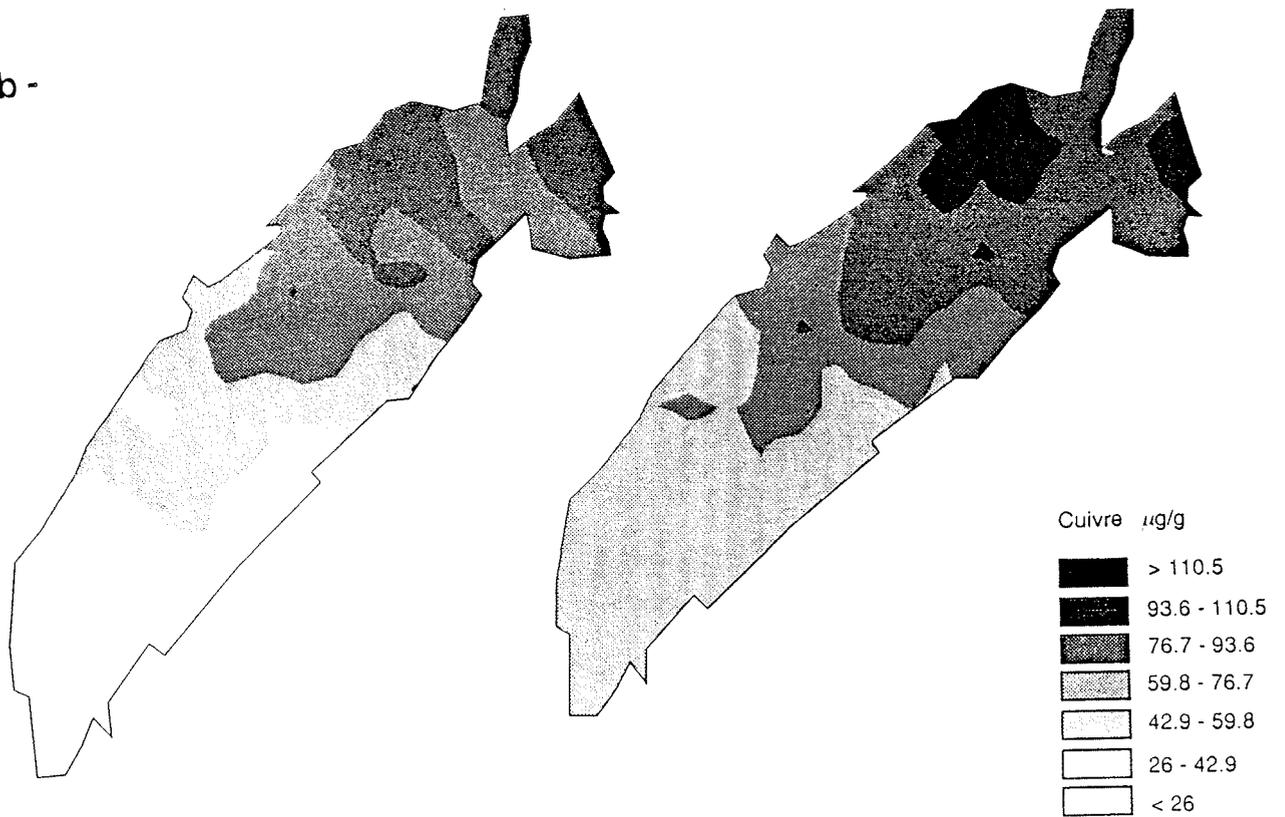


Figure 12 - Répartitions spatiales du cadmium (a) et du cuivre (b).

Fraction fine

a -



b -



Figure 13 - Répartitions spatiales du plomb (a) et du zinc (b).

Sédiment total

Fraction fine

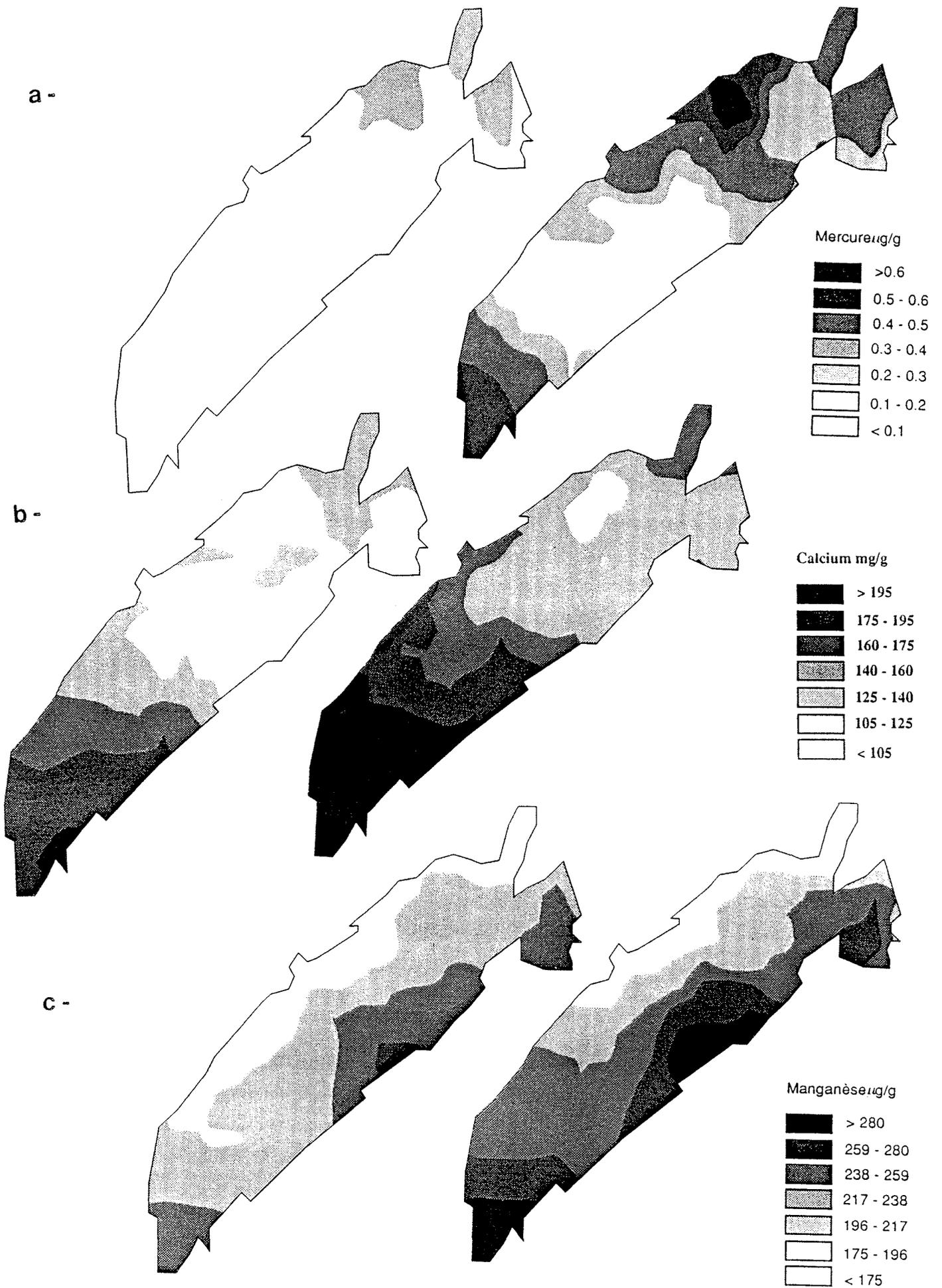


Figure 14 - Répartitions spatiales du mercure (a), du calcium (b) et du manganèse.

La répartition spatiale des concentrations mesurées dans la fraction fine permet la différenciation de trois zones (Figure 14a) :

- la première dans la partie sud de l'étang où les teneurs sont de l'ordre de 0.4 à 0.5 $\mu\text{g/g}$. Ces teneurs proviennent certainement d'un apport du au canal du Midi.
- la deuxième dans la région centrale de l'étang où les teneurs sont faibles
- la troisième dans la partie nord de l'étang où les concentrations atteignent leur maximum de l'ordre de 1.5 $\mu\text{g/g}$ à la station 56.

Le mercure de part ses faibles teneurs et son homogénéité spatiale, lors de l'étude de l'échantillon total, semble avoir une origine naturelle. L'apport par le canal du Midi vient confirmer cette hypothèse, lors de l'étude de la fraction fine. Pourtant, les concentrations plus élevées dans la région nord sont certainement dues à l'activité humaine.

* *Le calcium*

Les répartitions spatiales des teneurs en calcium dans le sédiment total et la fraction fine sont assujetties à un fort gradient (Figure 14b). Contrairement aux autres éléments minéraux, les fortes concentrations en calcium se situent dans la zone sud de l'étang . La zone nord est extrêmement pauvre sauf la Crique de l'Angle qui reçoit les eaux de la Vène.

* *Le manganèse*

La répartition spatiale du manganèse se différencie des autres répartitions par son gradient ouest-est (Figure 14c). Les fortes concentrations se situent près de la côte est de l'étang de Marseillan-Plage à Sète. Le côté est de Marseillan à Balaruc est pauvre en manganèse. Fernex et al, 1984, montre que si la surface des sédiments est oxygénée, le manganèse n'est pas relargué, par contre si l'environnement est anoxique, la remobilisation de cet élément est très importante. Cette caractéristique explique peut-être la répartition obtenue. Les tables conchylicoles, les agglomérations (Marseillan, Mèze, Bouzigues) se situent du côté ouest de l'étang et constituent des sources de rejets en matières organiques pouvant entraîner la réduction des sédiments. Par contre, côté est, le long du cordon littoral, aucun apport n'existe et les sédiments sont caractérisés par une matrice sableuse pauvre en matière organique.

Pour le sédiment total, toutes les répartitions spatiales observées sont assujetties à la présence d'un gradient: ouest-est pour le manganèse découpant l'étang dans toute sa longueur, sud-nord pour le calcium et nord-sud pour les autres éléments découpant l'étang dans sa largeur.

L'étude de la fraction fine vient confirmer les distributions décrites précédemment et permet de définir avec certitude l'origine des éléments tels que le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. En effet, ces derniers, concentrés dans la région nord de l'étang, sont issus d'apports provenant du fort développement urbain et industriel de cette zone.

2 - 4 - Relation entre les différents paramètres physiques et chimiques

Les corrélations entre l'échantillon total et la fraction fine étant hautement significatives, notre choix s'est porté sur l'étude du sédiment total. Tandis que l'étude de la fraction fine a un effet de concentration des micropolluants, l'étude du sédiment total a l'avantage de refléter l'état naturel du dépôt sédimentaire dans l'étang de Thau.

2 - 4 - 1 - Corrélations entre les éléments minéraux et la granulométrie

Mis à part le calcium, le mercure et le manganèse, les corrélations (Tableau 14) entre les éléments minéraux et la fraction fine des sédiments de l'étang de Thau sont très significatives ($p < 0.001$).

De part sa grande surface d'adsorption et sa richesse en particules colloïdales, la coupure granulométrique à $63\mu\text{m}$ possède une très grande capacité à concentrer les éléments métalliques (Ongley *et al*, 1982). Cette relation positive a été montrée par un grand nombre d'auteurs: Donnazzolo *et al*, 1984; Castagna *et al*, 1987; Moriarty & Hanson, 1988; Sly, 1989a...).

D'autres auteurs, couplant l'analyse minéralogique à l'analyse granulométrique, montrent que le cadmium, est préférentiellement fixé sur l'illite (Comans, 1987) tandis que le zinc et le nickel sont fixés par la kaolinite (Helios-Rybicka & Förstner, 1984).

Le calcium n'est pas associé à la fraction fine, ceci s'explique par le fait que cet élément est associé à la calcite plutôt qu'aux argiles et aux limons (Keulder, 1982), expliquant ainsi le gradient sud-nord de sa répartition spatiale.

Pour le mercure, la bibliographie met en évidence une corrélation positive entre cet élément et la fraction fine (Marcovecchio *et al*, 1986). L'absence de relation est certainement due aux très faibles teneurs mesurées.

Aucune relation n'existe entre le manganèse et la fraction fine, la répartition spatiale de cet élément caractérisée par un gradient est-ouest le différencie de toutes les variables étudiées.

2 - 4 - 2 - Corrélations entre les éléments minéraux, la matière organique et les nutriments

Comme pour l'analyse granulométrique, seuls le mercure et le manganèse ne sont pas corrélés à la matière organique (Tableau 15).

Les autres éléments présentent une relation très significative avec les teneurs en carbone organique, en phosphore et en azote. Cette relation a été mise en évidence par de nombreux auteurs (Hart, 1982; Ajmal *et al*, 1987; Jin-Gsheng *et al*, 1989; Sly, 1989b...).

Le calcium est corrélé négativement à la matière organique. Le calcium, associé aux particules grossières, se localise dans le sud de l'étang près des zones de forte érosion. La matière organique se localise dans les zones de sédimentation mais plus particulièrement dans le nord de l'étang où les activités conchylicoles, les apports domestiques et industriels sont plus importants. L'inadéquation totale entre les origines et le devenir de ces deux variables explique la relation négative qu'il existe entre elles.

	Al	Cd	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
% de la fraction fine / fraction grossière	0.862 ***	0.653 ***	-0.269	0.583 ***	0.749 ***	0.829 ***	0.829 ***	0.281	0.776 ***	-0.126	0.646 ***	0.747 ***	0.642 ***

Tableau 14 - Corrélation des éléments minéraux et du pourcentage de fraction fine par rapport à l'échantillon total.
Les corrélations significatives sont indiquées par des astérisques (* p<0.05, ** p<0.01, *** p<0.001).

	Al	Cd	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
Carbone organique	0.904 ***	0.826 ***	-0.529 **	0.583 ***	0.749 ***	0.929 ***	0.907 ***	0.354 *	0.894 ***	0.106	0.819 ***	0.827 ***	0.736 ***
Phosphore total	0.666 ***	0.894 ***	-0.555 ***	0.291	0.797 ***	0.805 ***	0.742 ***	0.566 ***	0.786 ***	0.212	0.696 ***	0.842 ***	0.938 ***
Azote kjeldahl	0.747 ***	0.556 ***	-0.382 *	0.52 **	0.647 ***	0.781 ***	0.719 ***	0.251	0.682 ***	-0.063	0.468 **	0.641 ***	0.563 ***

Tableau 15 - Corrélation des éléments minéraux, de la matière organique, du phosphore total et de l'azote kjeldahl.
Les corrélations significatives sont indiquées par des astérisques (* p<0.05, ** p<0.01, *** p<0.001).

Le mercure est corrélé à la matière organique ($p < 0.05$) et au phosphore total ($p < 0.001$). La relation existante entre le mercure et le phosphore est principalement due aux fortes teneurs mesurées pour ces deux variables, à la station 56. L'azote étant plus particulièrement concentré dans l'étang des Eaux Blanches, il n'existe pas de corrélation entre le mercure et le composé azoté.

Le manganèse n'est pas corrélé avec la matière organique, le phosphore total et l'azote kjeldahl. Lors de minéralisations sélectives, Carré & Welte, 1986, ont montré que le manganèse était très peu corrélé à la fraction organique du sédiment.

2 - 5 Analyse en composante principale

Dans le but d'étudier la pollution globale de l'étang en intégrant tous les paramètres physiques et chimiques mesurés sur le sédiment total, nous avons entrepris une analyse multivariée. Cette analyse permet de mettre en évidence une différence de comportement de groupes de stations vis à vis d'un ou plusieurs des paramètres testés (Casellas *et al*, 1986). Elle définit ainsi une zonation de l'étang et indique le ou les paramètres responsables de ce découpage.

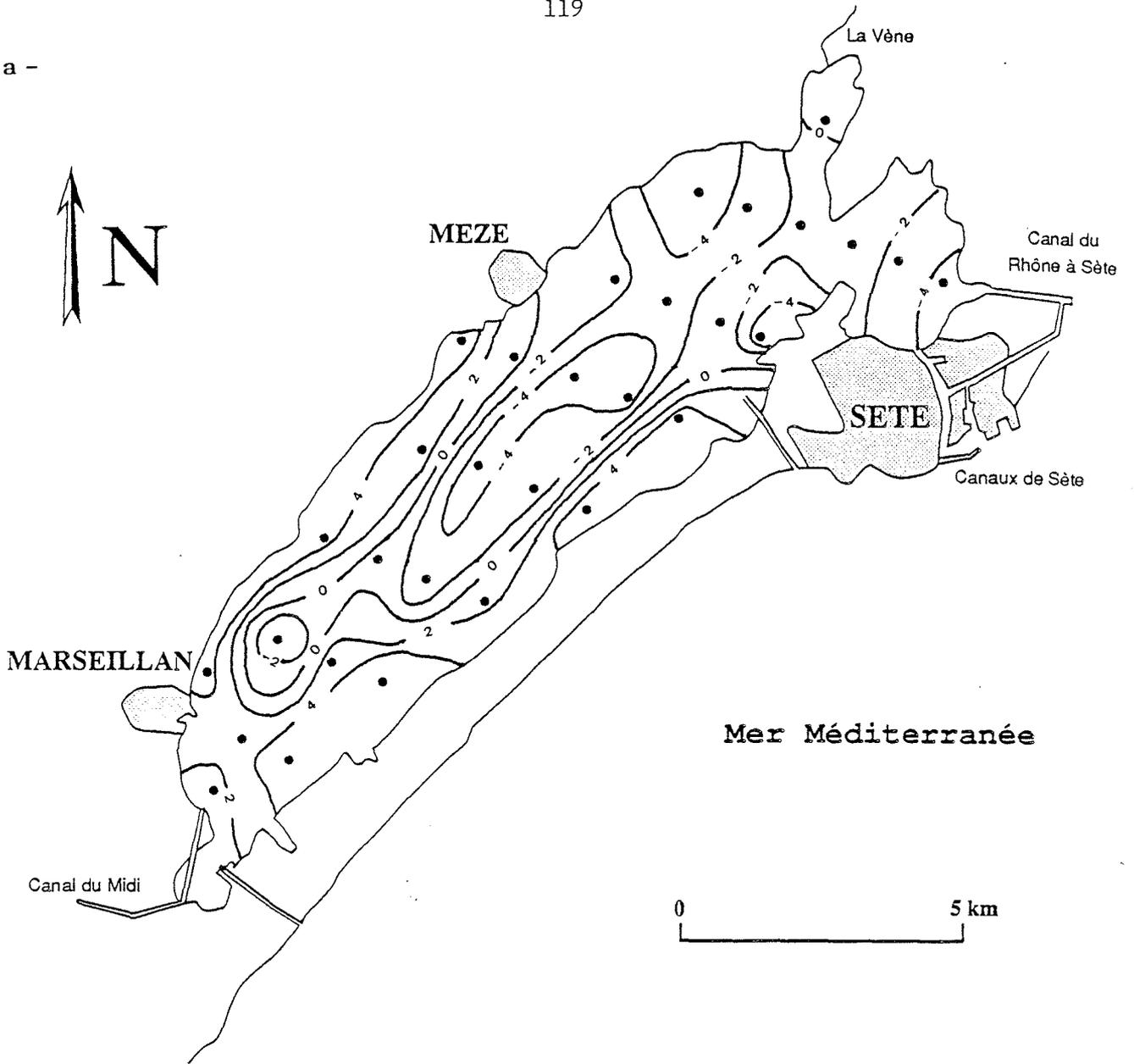
Définition de l'analyse en composante principale

Le but de l'ACP est de réduire le nombre des variables initiales en construisant de nouvelles variables, appelées "composantes principales", combinaison linéaire des précédentes, de telle façon que le nuage des individus projetés sur les nouveaux "plans principaux" soit le moins déformé possible, c'est à dire en rendant maximum l'inertie totale du nuage projeté. Les vecteurs propres correspondant aux plus grandes valeurs propres de la matrice de corrélation des variables constitueront les "axes principaux", qui, groupés 2 à 2, formeront les "plans principaux".

On obtient ainsi une représentation des variables sur les premiers plans principaux, dont les coordonnées sur les axes ne sont autres que la valeur des corrélations des variables initiales sur les composantes principales. La représentation des individus sur les plans principaux permet de normaliser d'éventuelles discriminations de certains groupes d'individus, comportant des ressemblances ou des différences.

Cette analyse nécessite que les données soient distribuées de façon multinormale. Lorsque ces dernières s'éloignent de la normalité, nous avons utilisé la transformation normalisatrice: \sqrt{x} . Le tableau des résultats étudiés est formé de 31 lignes (stations) et de 17 colonnes (Al, $\sqrt{\text{Cd}}$, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, $\sqrt{\text{Hg}}$, Mg, Mn, Ni, Pb, $\sqrt{\text{Zn}}$, C Org., $\sqrt{\text{PT}}$, $\sqrt{\text{NK}}$, % de la fraction fine par rapport au sédiment total).

a -



b -

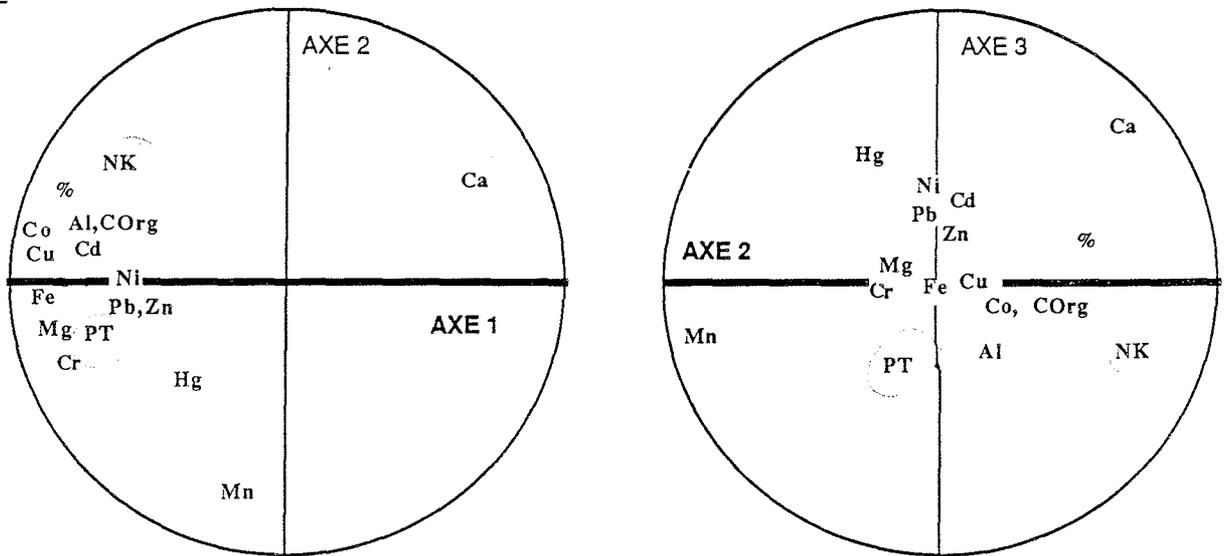


Figure 15 - Distributions des stations par rapport au premier axe principal (a) et résultats de l'ACP : cercles de corrélation (b).

Le tableau 16 donne les valeurs propres de la matrices des corrélations diagonalisées:

	<i>Valeurs propres</i>	<i>Contribution à l'inertie totale en %</i>
AXE 1	13.82	72.8
AXE 2	1.54	8.1
AXE 3	0.94	4.9
AXE 4	0.77	4.0
AXE 5	0.59	3.1

Tableau 16 - Histogramme des valeurs propres.

Les cinq premiers axes représentent 93% de l'inertie totale. L'examen de l'espace des variables c'est à dire des cercles de corrélations montre que l'on peut attribuer une signification simple aux axes principaux.

L'axe 1 (72.8% de l'inertie totale) est un axe de taille, fonction de la teneur en éléments métalliques des échantillons par rapport à la teneur en calcium des échantillons (Figure 15b). Sur la figure 15a, les coordonnées des stations sur le premier axe permettent de découper l'étang en fonction d'une ligne zéro. Les régions positives se situent sur tout le pourtour occidental de l'étang et au niveau de la crique de l'Angle. Elles correspondent aux zones de sédiments riches en calcium. Les régions négatives se situent au centre et au nord de l'étang. Elles correspondent aux zones riches en sédiments fins et en éléments métalliques. Les distributions du carbone organique, du phosphore et de l'azote sont aussi reliées aux caractéristiques physiques du sédiment.

Les axes 2, 3, 4 et 5 sont des axes de petites tailles par rapport au premier axe. L'axe 2 (8.1% de l'inertie totale) différencie dans les valeurs positives, le pourcentage de fraction fine, l'azote kjeldahl, le calcium et dans les valeurs négatives le manganèse et le mercure (Figure 15b). La ligne zéro coupe l'étang en deux, longitudinalement. Les valeurs négatives comprennent la moitié ouest de la lagune et la station 56. Cette station correspond aux fortes teneurs en mercure. Le côté ouest, le long du cordon littoral correspond à la répartition du manganèse, répartition peu corrélée aux pourcentages de particules fines et aux teneurs en azote kjeldahl. Les axes 3, 4 et 5 permettent eux aussi de différencier les répartitions du manganèse, du mercure, du calcium des autres éléments.

Dans le but d'obtenir une répartition globale des éléments minéraux au sein de l'étang de Thau, nous avons, à l'aide d'une classification hiérarchique, défini une zonation de l'écosystème en fonction des caractéristiques physiques et chimiques des sédiments étudiés.

A partir des coordonnées des 31 stations sur les 5 axes de l'ACP, une matrice d'association (distance euclidienne) est créée, mettant en tête de liste les deux stations les plus semblables de la matrice, puis la deuxième paire et ainsi de suite. Les groupes sont alors formés de façon hiérarchique en commençant par les deux objets les plus semblables, puis en laissant les stations s'agglomérer aux groupes (Legendre & Legendre, 1984).

		Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5
Al	mg/g	3.9	7.8	9.3	20.9	16.6
Cd	µg/g	0.03	0.13	0.19	0.40	0.70
Ca	mg/g	89.0	182.5	163.5	113.0	110.0
Co	µg/g	9.8	17.0	18.6	20.5	18.8
Cr	µg/g	14.5	17.0	21.3	35.3	40.4
Cu	µg/g	3.2	19.4	32.5	84.6	89.0
Fe	mg/g	5.0	6.7	7.8	20.7	18.7
Hg	µg/g	0.03	0.10	0.07	0.14	0.29
Mg	mg/g	4.7	6.7	5.3	9.8	10.7
Mn	µg/g	273.1	221.6	158.4	204.3	229.8
Ni	µg/g	16.8	28.2	26.4	32.7	44.0
Pb	µg/g	14.6	34.3	37.2	69.4	90.0
Zn	µg/g	17.5	41.8	60.2	177.6	322.0
C Org.	mg/g	1.3	15.4	15.5	35.1	36.0
Fraction fine	%	14.4	44.5	59.4	86.7	86.6

Tableau 17 - Caractéristiques physiques et chimiques des différents groupes créés par la classification hiérarchique.

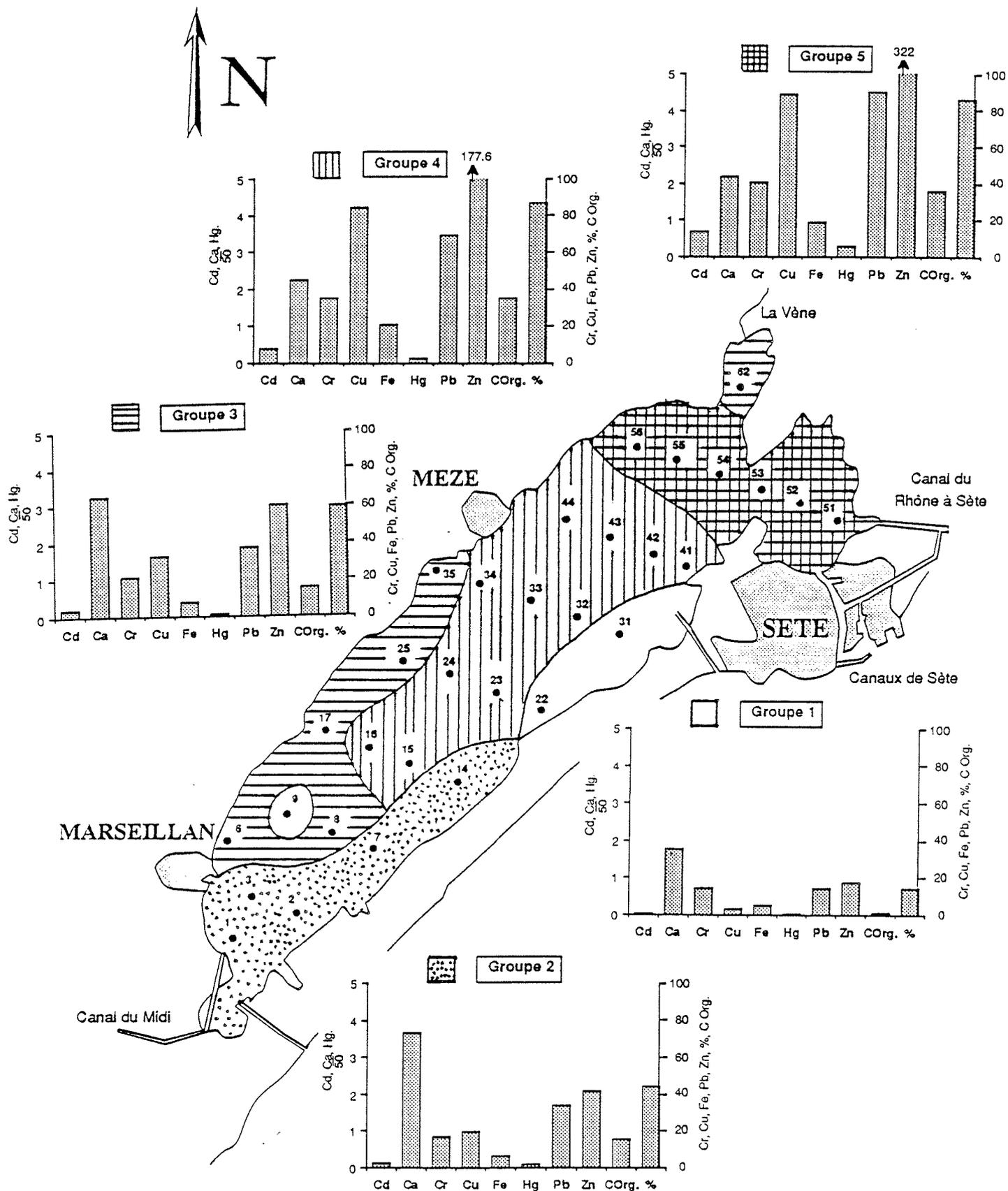


Figure 16 - Zonation de l'étang obtenue après classification hiérarchique réalisée sur les résultats de l'ACP.

Cette méthode de traitement permet de découper l'étang en 5 zones, représentées sur la figure 17. Les caractéristiques de ces 5 groupes sont données dans le tableau 18 et sur les histogrammes (Figure 16).

Le groupe 1 comprend les stations 22 et 31, ces stations sont pauvres en particules fines, en matière organique et en éléments minéraux.

Les groupes 2 et 3, comprenant respectivement les stations 1, 2, 3, 7 et 14 et les stations 6, 8, 17, 25, 35 et 62 correspondent, mis à part la station 62, au pourtour occidental de l'étang riche en quartz. De granulométrie grossière, ces sédiments possèdent des teneurs en calcium élevées et des concentrations en éléments métalliques faibles bien que le groupe 3 soit plus chargé que le groupe 2. La station 62 située dans la crique de l'Angle se caractérise par une matrice sédimentaire assez riche en matière organique et en particules fines. Bien qu'elle soit localisée dans le nord de l'étang, cette station semble peu contaminée par les éléments métalliques.

Le groupe 4 occupe tout le centre de l'étang, il comprend les stations 9, 15, 16, 23, 24, 32, 33, 34, 41, 42, 43 et 44. La station 9 se situe sur la zone la plus au sud de piégeage des particules fines, les autres stations sur la grande zone centrale. Ces stations sont riches en matière organique et en éléments métalliques.

Le groupe 5 comprend les stations 51, 52, 53, 54 et 56. Ces stations se caractérisent par les teneurs les plus élevées en éléments métalliques. Riche en matière organique et en particules fines tout comme les groupes 4 et 5, la forte concentration en métaux rencontrée dans l'étang des Eaux Blanches jusqu'à la station 56, provient certainement de sources de pollution externes à la lagune.

2 - 6 - Conclusion

L'étude simultanée de la carte globale obtenue à l'aide de l'ACP avec celles de la granulométrie, de l'analyse minéralogique et des tensions de fond conduit à une même représentation de l'étang.

Le pourtour occidental de la lagune se caractérise par des sédiments grossiers riches en quartz et en calcium qui subissent une érosion importante provenant des forts courants de fond existant dans cette zone. Tous ces phénomènes sont à l'origine des faibles concentrations en éléments mesurés.

Les zones de piégeage des particules fines correspondent à des zones riches en matière organique et en éléments métalliques. La zone de remontée des courants de fond érosif dans le quart nord de l'étang, mise en évidence par Millet, 1989 et par la répartition de la granulométrie fine, n'apparaît pas dans l'étude des éléments minéraux. Un échantillonnage plus fin aurait certainement permis de la visualiser, le maillage étudié prend en compte les deux zones de piégeage et non leurs limites.

La différenciation par la classification hiérarchique du groupe 5 fortement chargé en éléments métalliques, vient confirmer les résultats obtenus lors de l'étude des répartitions spatiales spécifiques à chacun des éléments. Le quart nord de l'étang subit des apports allochtones en éléments minéraux.

3 - DISTRIBUTION DES ELEMENTS MINERAUX DANS UNE CAROTTE DE SEDIMENT DE L'ETANG DE THAU

L'étude des teneurs en éléments métalliques sur des carottes permet de déterminer pour un sédiment les teneurs naturelles et de connaître par différence les quantités de métaux provenant de l'activité humaine. Les profils verticaux des concentrations renseignent sur l'évolution de la pollution au cours du temps, évolution allant vers une amélioration ou une dégradation du sédiment.

La carotte étudiée a été prélevée à la station 52 au coeur de l'étang des Eaux Blanches. Une fois congelée, elle a été découpée en tronçons de 5cm d'épaisseur. Sur chaque échantillon obtenu, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn ont été dosés. La méthode de minéralisation utilisée consiste en une attaque HF / HClO₄ avec reprise par HCl.

Les profils verticaux (Figures 17 et 18) montrent que pour la plupart des éléments étudiés : Al, Ca, Cr, Fe, Mg et Mn, aucune variation significative des teneurs entre le fond et le sommet de la carotte n'est à constater. Ainsi les teneurs observées en surface, à la station 52, proviennent d'apports naturels.

Par contre pour le Cd, Cu, Pb et Zn, il existe une évolution des teneurs entre le fond et le sommet de la carotte mettant en évidence des apports métalliques provenant d'activités humaines. Les profils verticaux du Cu et Pb se scindent en trois parties :

- une zone entre 25 et 40 cm de profondeur où les concentrations en métaux lourds sont faibles,
- une zone entre 15 et 25 cm de profondeur où les concentrations en métaux lourds ont augmenté très rapidement pour atteindre leur maximum,
- une zone entre 0 et 10 cm de profondeur où les concentrations en métaux lourds diminuent doucement pour le plomb, plus rapidement pour le cuivre.

Les profils verticaux des teneurs en cadmium et en zinc sont particuliers. Si de fortes concentrations ont été mesurées aux environs des 15 cm de profondeur, ces teneurs ne cessent d'augmenter, au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface, témoignant ainsi d'un important apport en cadmium et en zinc dans l'étang des Eaux Blanches.

Le dosage du carbone organique dans la carotte étudiée, donne un profil irrégulier bien qu'assez homogène. A la station 52, les fortes teneurs en cadmium, cuivre, plomb et zinc ne sont pas dues à de fortes concentrations en matière organique mais bien à des apports provenant de l'activité humaine.

Des analyses de datation des sédiments réalisées au césium 137 permettraient de déterminer avec précision si les couches de forte contamination sont dues à des périodes d'activités industrielles ou à des périodes de bioturbation intense issues d'importantes activités biologiques dans le sédiment.

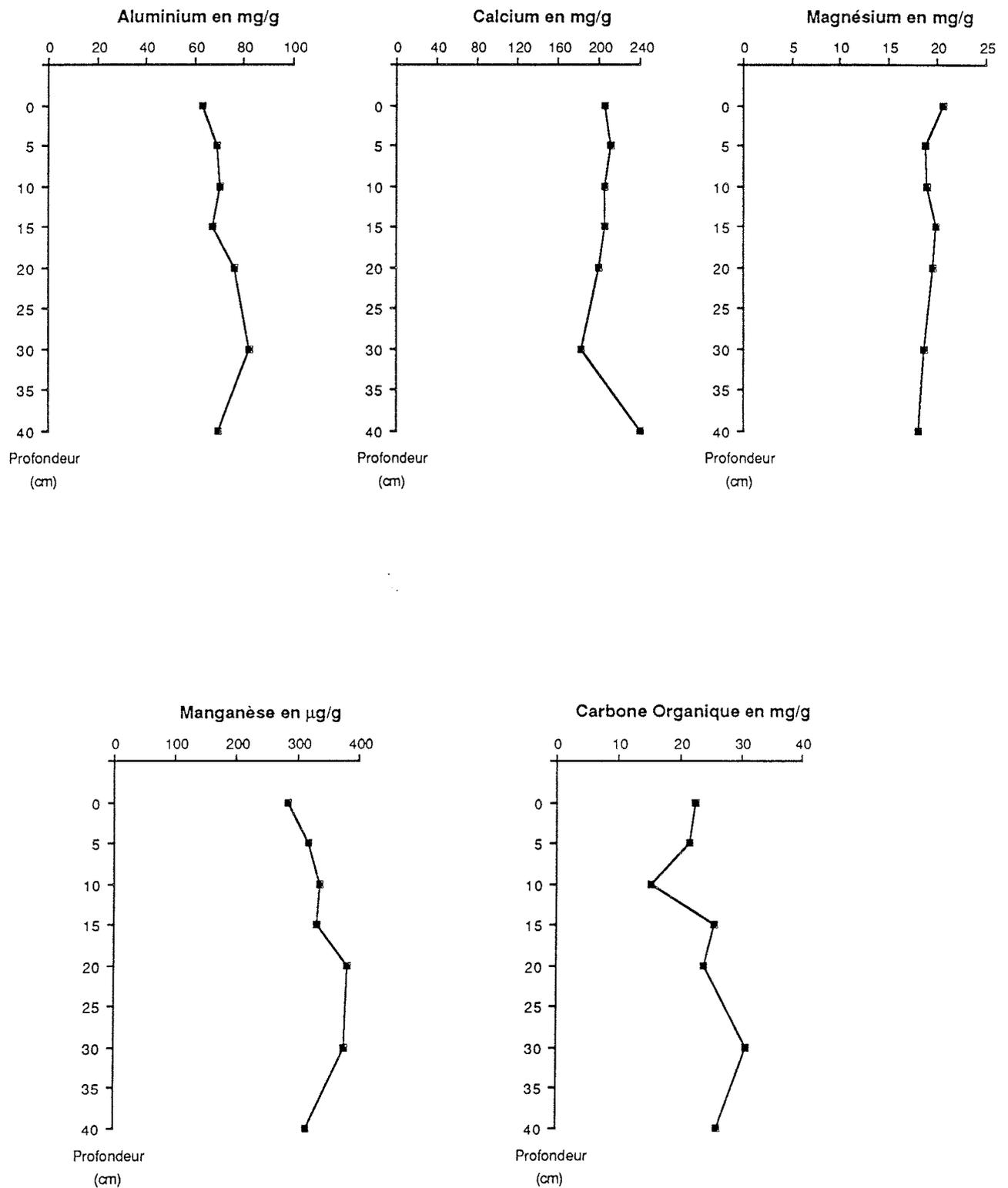


Figure 17 - Profils verticaux en Al, Ca, Mg, Mn et carbone organique de la carotte prélevée à la station 52.

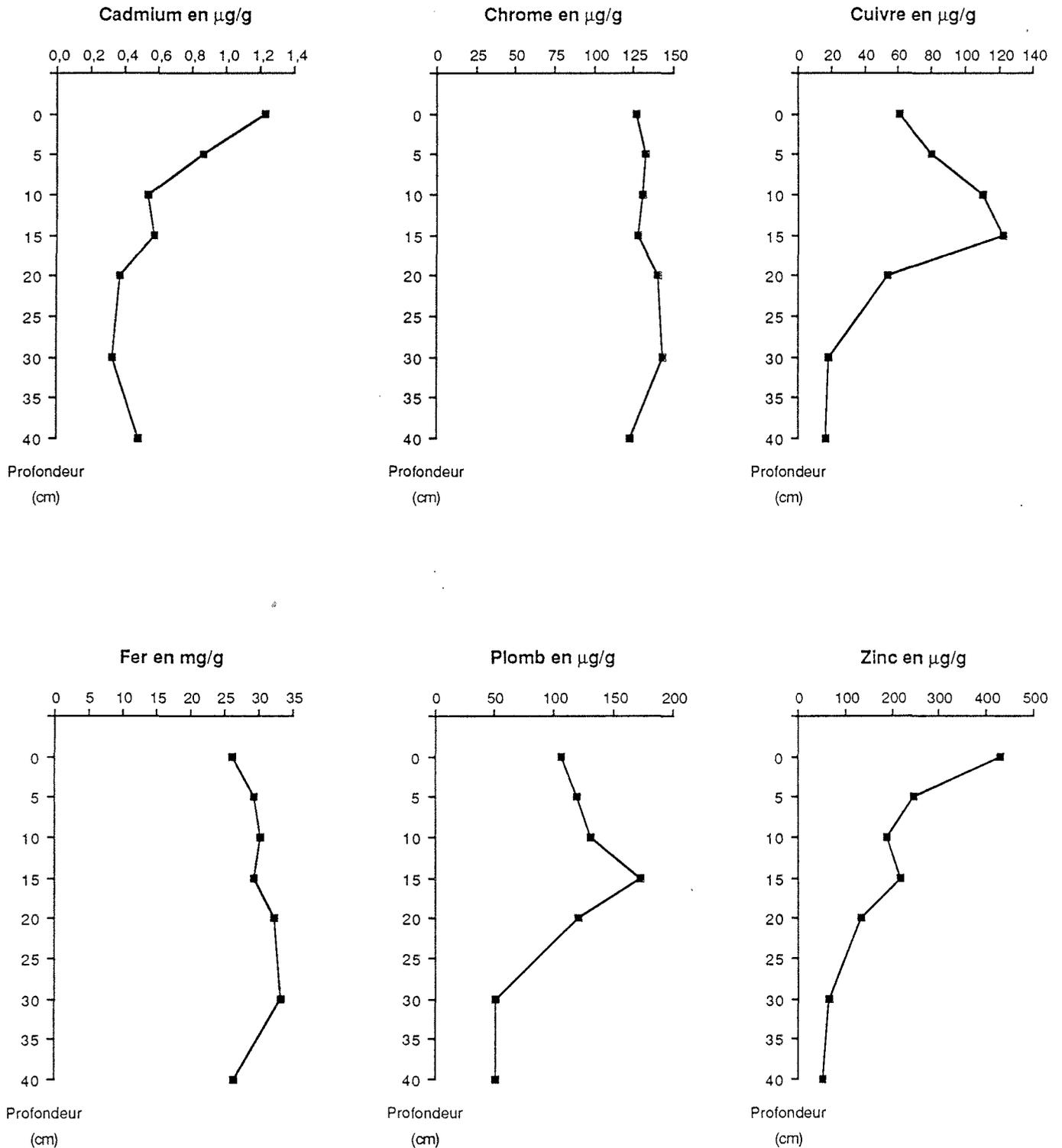


Figure 18 - Profils verticaux des teneurs en Cd, Cr, Cu, Fe, Pb et Zn de la carotte prélevée à la station 52.

Dans le deuxième cas, la répartition de ces éléments sur les trente centimètres du sédiment ne serait absolument pas liée au facteur temps. Toutefois, les concentrations mesurées restent relativement importantes.

L'étude des répartitions spatiales a permis de différencier ces quatre métaux lourds: Cd, Cu, Pb et Zn de part leur dynamique particulière et différente des autres éléments. Leurs fortes concentrations dans les sédiments de la partie nord de l'étang, les différences observées entre les teneurs mesurées au fond et au sommet de la carotte tendraient à prouver que dans cette région de l'étang où les activités industrielles et agricoles sont développées, il existe un apport allochtone en éléments métalliques non négligeable.

Hakanson (1980) a défini un facteur de contamination C_f des sédiments lacustres. Ce coefficient se base sur six éléments métalliques: le mercure, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb et le zinc. Pour chacun de ces polluants, ce facteur correspond au rapport des concentrations mesurées à la surface des sédiments sur les concentrations naturelles mesurées dans le fond de la carotte. Le degré de contamination du sédiment C_d est la somme de tous ces facteurs de contamination: C_f . Ainsi Hakanson a défini quatre classes de degré de contamination:

- $C_d \leq 6$ correspondant à une faible contamination
- $6 \leq C_d \leq 12$ correspondant à une contamination modérée
- $12 \leq C_d \leq 24$ correspondant à une contamination considérable
- $24 \leq C_d$ correspondant à une très forte contamination.

Le calcul réalisé sur la carotte prélevée à la station 52 ne tient pas compte du mercure, puisque cet élément n'a pu être mesuré. Les faibles concentrations en mercure mesurées dans les sédiments de surface suggèrent que cet élément ne présente pas de différence entre le fond et le sommet de la carotte devenant ainsi négligeable dans le calcul du degré de contamination.

A la station 52: $C_d = C_{Cd} + C_{Cr} + C_{Cu} + C_{Pb} + C_{Zn} = 1.23/0.48 + 127/123 + 61/16 + 106/51 + 429/53 \approx 18$. Le sédiment prélevé à la station 52 présente un degré de contamination considérable.

A partir des teneurs naturelles mesurées à 40cm de profondeur à la station 52 et des concentrations moyennes en éléments minéraux calculées pour chacun des groupes mis en évidence par l'ACP, nous avons voulu estimer le degré de contamination de l'ensemble des sédiments de l'étang. Cette extrapolation, bien que basée sur les résultats d'une seule carotte, permet un découpage de la lagune en trois zones (Figure 19):

- une zone de faible contamination ($C_d \leq 6$) comprenant les groupes 1, 2 et 3 (Groupe 1: $C_d = 2.3$, Groupe 2: $C_d = 3$, Groupe 3: $C_d = 4.4$)
- une zone de contamination modérée ($6 \leq C_d \leq 12$) comprenant le groupe 4 (Groupe 4: $C_d = 11$)
- une zone de contamination considérable ($12 \leq C_d \leq 24$) comprenant le groupe 5 (Groupe 5: $C_d = 14.8$).

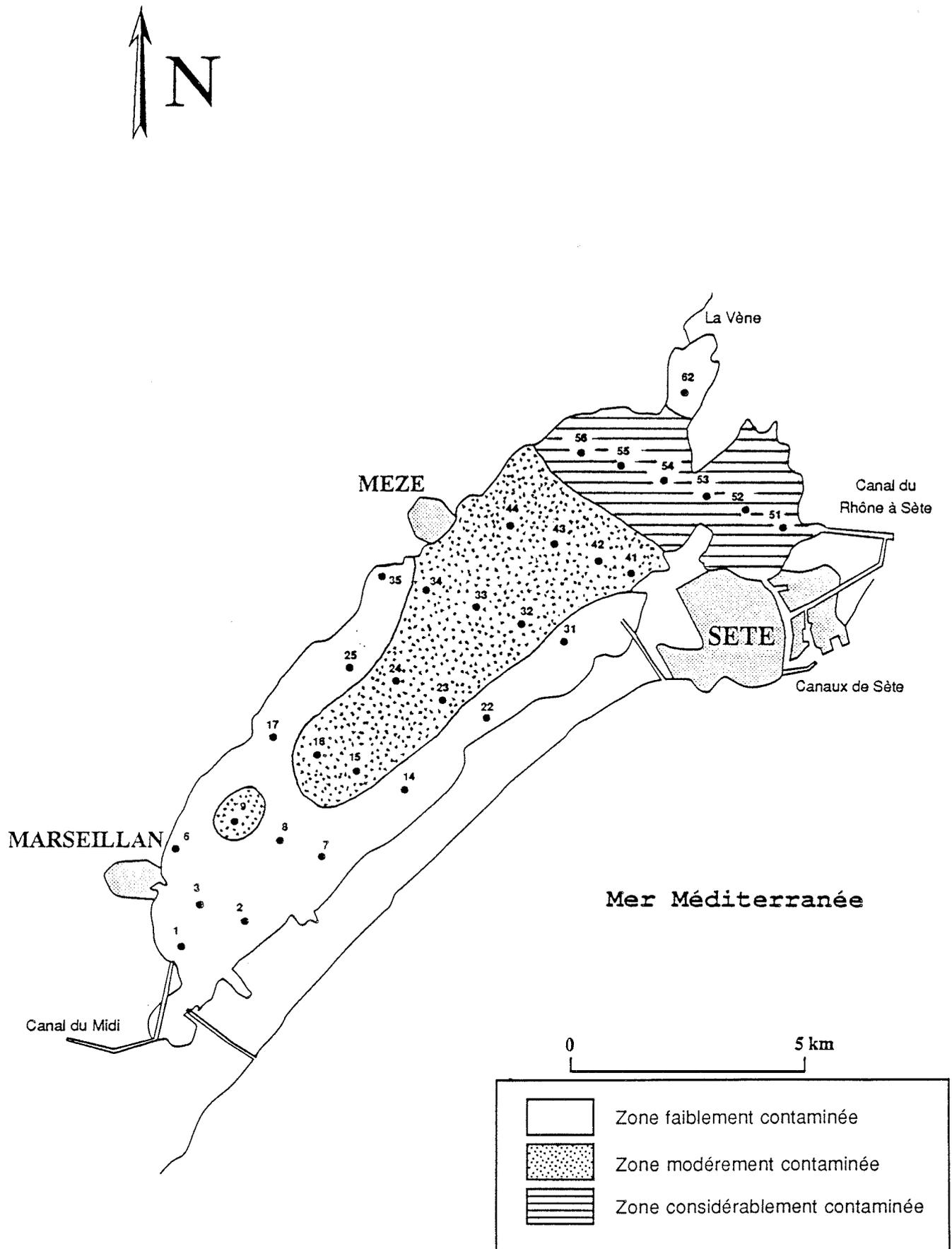


Figure 19 - Découpage de l'étang en fonction du degré de contamination des sédiments.

		<i>Etang de Thau</i>	<i>Etang de Berre</i>	<i>Golfe de Fos</i>	<i>Mer Méditerranée</i>
CADMIUM µg/g	Moyenne	0.42			
	Valeurs extrêmes	0.08 - 1.42			
CHROME µg/g	Moyenne	38.1	35.8	28.1	44.2
	Valeurs extrêmes	24.2 - 62.3	6 - 88	10 - 69	26 - 77.5
CUIVRE µg/g	Moyenne	72	43.5	30.8	39.7
	Valeurs extrêmes	9.6 - 144.8	3 - 125	6 - 109	21 - 49.5
MERCURE µg/g	Moyenne	0.31	0.82	0.6	0.24
	Valeurs extrêmes	0.05 - 1.49	0.03 - 3.16	0.07 - 2.99	0.12 - 0.57
PLOMB µg/g	Moyenne	66.9	73	28.8	23.1
	Valeurs extrêmes	20.2 - 116.2	2 - 314	6 - 69	16.1 - 32.8
ZINC µg/g	Moyenne	168.8	283	181	160
	Valeurs extrêmes	20.1 - 536.8	53 - 708	105 - 251	130 - 180

Tableau 18 - Comparaison des teneurs en micropolluants dans les sédiments de l'étang de Thau, de l'étang de Berre, du Golfe de Fos et de la Mer Méditerranée.

Afin de mieux préciser l'importance quantitative du degré de contamination des sédiments de l'étang de Thau, il est nécessaire de comparer les valeurs trouvées à des références choisies dans d'autres sites (Giorgetti, 1981). Pour ce type de comparaison, il est préférable d'utiliser les teneurs en métaux lourds mesurées sur la fraction fine du sédiment (tableau 18). Les sédiments de l'étang de Thau sont beaucoup plus riches en éléments métalliques que les sédiments de la Mer Méditerranée. Par contre, si les teneurs mesurées sont généralement plus faibles que celles de l'étang de Berre, les teneurs en cuivre de l'étang de Thau font exception. Utilisé comme anticryptogamique dans le traitement de la vigne, le cuivre provient essentiellement de l'activité agricole du bassin versant. Si le mercure joue un rôle important dans la contamination des sédiments de l'étang de Berre, du golfe de Fos et de la lagune de Venise (Donnazzolo *et al*, 1981) : [Hg] Lagune de Venise = 1 µg/g environ, les teneurs mesurées sur l'étang de Thau sont relativement faibles.



CONCLUSION

L'étude de micropollution métallique des sédiments de l'étang de Thau a nécessité la mise au point d'une méthodologie d'analyse. D'un point de vue analytique, nous avons choisi d'étudier le sédiment total et la fraction inférieure à 63 μ m des dépôts sédimentaires, de sécher les échantillons par lyophilisation et de minéraliser à l'aide d'un mélange HNO₃ / HCl en bombe en 105°C pendant quatre heures. D'autre part, une stratégie d'échantillonnage a été définie permettant d'établir un plan d'échantillonnage adapté à nos besoins et à nos objectifs: 31 stations de prélèvement réparties uniformément sur l'ensemble de l'étang, 1 prélèvement par station, 2 minéralisations par échantillon prélevé.

A la suite de cette mise au point méthodologique, la description et l'interprétation des répartitions spatiales des éléments minéraux a permis de définir l'état actuel de pollution métallique des sédiments de l'étang de Thau. L'étude hydrodynamique des courants de fond ainsi que l'analyse de paramètres caractéristiques des dépôts sédimentaires: analyse minéralogique, granulométrique, teneur en matière organique..., aident à la compréhension des distributions spatiales obtenues.

La présence d'éléments métalliques dans les sédiments est fortement liée à la richesse en particules fines et en matière organique de la matrice sédimentaire.

Les quatre métaux lourds suivants: cadmium, cuivre, plomb et zinc sont à l'origine de la contamination des dépôts sédimentaires. L'analyse des distributions spatiales et des profils verticaux tendent à le prouver. Ces éléments constituent les principaux micropolluants des sédiments de l'étang de Thau mais aussi de l'étang de Berre (Giorgetti, 1981) et de la lagune de Venise (Donnazzolo *et al*, 1981). Ces éléments métalliques sont souvent dépendants des activités agricoles, industrielles et portuaires (Henry *et al*, 1989).

L'étude des différents micropolluants métalliques a ainsi permis de diviser l'étang de Thau en trois zones:

- la zone occidentale d'un degré de contamination très faible, pauvre en particules fines, en matière organique et fortement érodée par les courants de fond,
- la zone centrale d'un degré de contamination modéré; les courants de fond créant des zones de piégeage de particules fines sont à l'origine de la richesse en micropolluants métalliques de cette région de l'étang.
- la zone nord d'un degré de contamination considérable; la présence de zones de piégeage dans cette région de l'étang ne suffit pas à expliquer les fortes teneurs en métaux lourds mesurées. Le bassin nord-est constitue la région la plus urbanisée et la plus industrialisée de la lagune. Des apports métalliques semblent donc être responsables du fort taux de contamination des sédiments.

Cette zonation mise en évidence lors de l'étude des micropolluants métalliques dans les sédiments peut avoir une incidence sur la répartition des végétaux et des organismes détritvovores qui se nourrissent partiellement de sédiment et qui peuvent donc ingérer directement les métaux. Les éléments métalliques en tant que variables explicatives, peuvent avoir une incidence sur les variables à expliquer des compartiments macroflore et macrofaune benthique du programme ECOTHAU.

L'étude des métaux contenus dans les sédiments a permis de définir l'état de pollution du site étudié, de donner une image, une photographie instantanée du milieu, de noter les évolutions de la pollution au cours du temps, de déterminer les teneurs naturelles en micropolluants du sédiment et d'évaluer les apports métalliques provenant de la civilisation humaine. Devant les difficultés de dosage et en l'absence de données suffisamment anciennes, il est difficile, voire impossible, d'obtenir autant de résultats lors d'étude des métaux lourds dans l'eau. C'est pourtant dans le milieu aquatique, que les éléments métalliques assimilables par les organismes sont les plus dangereux. Ainsi, l'étude des éléments métalliques s'oriente, depuis quelques années, vers des minéralisations sélectives permettant de comprendre et de quantifier le relargage des métaux vers la colonne d'eau (Welte *et al*, 1983, El Ghobary & Latouche, 1984, Jing Sheng *et al*, 1989...). Si le sédiment en piégeant les métaux 'épure' l'eau de surface, il est difficile de déterminer sa capacité limite d'acceptation à partir de laquelle l'eau s'écoulera sur le sédiment saturé sans que ses concentrations en métaux diminuent.

Ainsi, si l'état de contamination de l'ensemble des sédiments de l'étang n'est pas alarmant, la zone nord mérite, en tant que zone critique, une étude plus approfondie. Très urbanisée et très industrialisée, cette région, portuaire de surcroît, est soumise à des apports provenant d'activités humaines. Mais c'est aussi, la région économiquement la plus productive de l'étang car la zone A des tables conchyliques possède un rendement meilleur que celles des zones B et C (Hamon & Tournier, 1986). Devant un tel enjeu, une analyse des potentialités de relargage des métaux par les sédiments, apparentée à des études écotoxicologiques, permettrait d'évaluer la toxicité potentielle des éléments métalliques vis à vis des organismes vivants.

CONCLUSION



Au sein du programme ECOTHAU, l'étude du compartiment "sels minéraux" et celle du thème "micropollution métallique" se différencient par une approche différente du milieu.

Pour le compartiment "sels minéraux", la phase de pré-échantillonnage du programme ECOTHAU a eu pour objectifs de définir les différents facteurs responsables de la dynamique des sels nutritifs et une stratégie d'échantillonnage adéquate.

L'étude du compartiment sels minéraux, outre la mise en évidence des différents types de comportements spatio-temporels des sels nutritifs dans l'étang de Thau, a permis une connaissance approfondie de l'écosystème qui permettra de définir l'emplacement et la fréquence des prélèvements en adéquation avec la dynamique des variables dans la lagune.

Cette dynamique est dépendante d'un certain nombre de facteurs environnementaux plus ou moins faciles à quantifier.

La biomasse phytoplanctonique joue un rôle essentiel de part sa forte consommation de nutriments. Elle entraîne des chutes brusques et rapides des teneurs en composés azotés, au printemps et en été. Toutefois, c'est le large excès de phosphore dans la lagune qui confère à l'azote le rôle de facteur limitant de la biomasse chlorophyllienne. En tant que zone côtière et fermée, l'étang reçoit d'importantes quantités de phosphore provenant de l'activité humaine sous forme d'effluents domestiques.

Les apports du bassin versant par les différents ruisseaux, par les différents rejets de station d'épuration, jouent un rôle primordial dans les répartitions des nitrates, de l'ion ammonium et des phosphates. L'étude de la salinité permet d'évaluer qualitativement ces apports mais en aucun cas de les quantifier. Un bilan des apports issus du bassin versant s'avère indispensable lors d'études à venir.

Pour l'ion ammonium et les phosphates, si les apports externes sont importants en automne et en hiver, les apports internes à la lagune sont tout aussi essentiels en été et en automne.

Favorisés par de fortes augmentations de température en été, les phénomènes de relargage sont importants dans les zones riches en matière organique. Au mois de juin 86, les fortes concentrations en ion ammonium mesurées se situent au niveau de la zone A des tables conchylicoles, le sédiment de cette zone étant très riche en azote kjeldahl.

La faible profondeur de l'étang entraîne, en automne, sous l'action de forts courants, des remises en suspension des sédiments. Ces zones de relargage, observées pour l'ion ammonium et pour les phosphates en octobre 86, correspondent aux régions soumises aux courants de fond les plus importants.

Des études approfondies sur le stockage par le sédiment et le relargage de l'ion ammonium et des phosphates s'avèrent nécessaires pour une meilleure connaissance du fonctionnement des étangs littoraux. A plus long terme, cette connaissance permettra de comprendre l'origine des crises dystrophiques qui se développent épisodiquement dans ces écosystèmes.

Différents essais ont déjà été entrepris. Sous des tables conchylicoles, des mesures de flux sortant en ion ammonium et en phosphates, ont été réalisées à l'aide de chambres benthiques (Grentz, 1989). Dans les étangs palavasiens, l'étude de l'interface eau-sédiment est approchée par l'intermédiaire de "pipers". Ces appareils permettent la mesure de concentrations en azote et en phosphore dans l'eau interstitielle du sédiment, à différentes profondeurs, mettant ainsi en évidence l'existence de gradient de concentration. Contrairement aux chambres benthiques qui isolent le sédiment étudié du milieu environnemental, les "pipers" permettent la remise en suspension des particules sous l'action des courants de fond.

Au sein de l'étang de Thau, ces études sont à multiplier au niveau des sédiments des parcs conchylicoles, des sédiments des zones occidentales soumises aux forts courants de fond et des sédiments de la conque de Mèze, essentiellement pour les phosphates puisqu'ils intègrent les phénomènes d'apports de la station d'épuration.

L'étude des sédiments présente, par ses capacités à intégrer les composantes minérales et organiques du milieu, un intérêt scientifique particulièrement important.

Si pour les éléments nutritifs, les sédiments constituent un réservoir d'éléments nécessaires à la productivité croissante de l'étang; pour les micropolluants métalliques, ils représentent, de par leurs fortes concentrations en métaux lourds, un danger de toxicité potentielle pour les organismes vivants: phytoplancton, zooplancton, coquillages, poissons ...

Au sein du programme ECOTHAU, les métaux lourds constituent une variable explicative dans le modèle macrobenthos (Cf annexe1). Des travaux réalisés dans les domaines lagunaires ont mis en évidence l'impact des éléments métalliques sur l'organisation biologique des peuplements benthiques.

L'étude des répartitions spatiales du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc dans les dépôts superficiels au sein de la lagune et de leurs distributions temporelles observées sur une carotte montre d'une part, les bonnes corrélations entre les teneurs en matière organique, en particules fines et en métaux lourds des sédiments et d'autre part, l'existence d'apports d'origines agricole, industrielle et portuaire dans la région nord de l'étang de Thau.

Trois zones de degrés de contamination distincts se différencient :

- la zone occidentale faiblement contaminée
- la zone centrale moyennement contaminée
- la zone nord considérablement contaminée.

Les potentialités de redissolution des éléments métalliques dans la colonne d'eau pourront être, ultérieurement, analysées à l'aide de méthodes de spéciation, par exemple. Ces études réalisées au niveau des zones conchylicoles, couplées avec des dosages de micropolluants métalliques dans les organismes filtreurs (essentiellement huîtres et moules) auront alors une finalité sanitaire.

L'étude des concentrations des métaux lourds dans l'eau aurait permis d'apprécier le devenir des micropolluants dans l'écosystème en précisant leur précipitation sous des conditions physico-chimiques définies, leur complexation avec la matière organique, leur adsorption sur les matières en suspension et donc leur sédimentation.



BIBLIOGRAPHIE



- Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metals analysis of estuarine and coastal sediments. *Env. Tech. Letters*, 1, 518-527.
- Ajmal M., Khan M.A. & Nomani A.A., 1987. Monitoring of heavy metals in the water and sediments of the Ganga river, India. *Wat. Sci. Tech.*, 19, 9, 107-117.
- Al-Hashimi A.H. & Salman H.H., 1985. Trace metals in the sediments of the North-Western Coast of the Arabian Gulf. *Mar. Poll. Bull.*, 16, 3, 118-120.
- Allen J.R.L. & Rae J.E., 1986. Time sequence of metal pollution, Severn Estuary, Southwestern U.K. *Mar. Poll. Bull.*, 17, 9, 427-431.
- Amanieu M., Legendre P., Troussellier M. & Frisoni G.F., 1989. Le programme ECOTHAU, Théorie écologie et base de la modélisation. *Oceanol. Acta*, 12, 3.
- Aminot A. & Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Centre National pour l'Exploitation des Océans. BNDO/Documentation. Brest. 395p.
- Arnoux A., Niencheski L.P. & Tatossian J., 1981. Comparaison de quelques méthodes d'attaque des sédiments marins pour l'analyse des métaux lourds. *J. Franç. d'Hydro.*, 13(34), 29-48.
- Bates M.H. & N.J.E. Neafus, 1980. Phosphorus release from sediments from lake Carl Blackwell, Oklahoma. *Wat. Res.* 14: 1477-1481.
- Belhomme J.M., Erg F., Dequidt J. & Philippo A., 1982. Détermination de quelques éléments métalliques dans les sédiments marins. *Revue Française des Sciences de l'Eau*, 1, 205-214.
- Bendschneider K. & Robinson R.J., 1952. A new spectrometric method for the determination of nitrite in sea water. *Journal of Marine Research*, 11, 87-96.
- Berrow M.L. & Ure A.M., 1981. The determination of metals and metalloïds in soils. *Env. Tech. Letters*, 2, 485-502.
- Berthelin J., 1987. Des bactéries pour extraire les métaux. *La Recherche*, 188, 720-725.
- Boucher G. & Boucher - Rodoni R., 1988 In situ measurement of respiratory metabolism and nitrogen fluxes at the interface of oyster beds. *Mar. Ecol. Pro. Ser.* 44, 229-238.
- Boutière H., De Bovée F., Delille D., Fiala M., Gros C., Jacques G., Knoepffler M., Labat J.P., Panouse M. & Soyer J., 1982. Effet d'une crise dystrophique dans l'étang de Salses-Leucate. *Oceanologica Acta*, n°SP, 231-242.
- Brenner M. & Binford M. W., 1986. Material transfer from water to sediment in Florida lakes. *Hydrobiol.*, 143, 55-63.
- Cabanis M.T., 1985. Contribution à l'étude du dosage des éléments traces dans les aliments par absorption atomique sans flamme. Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences Pharmaceutiques. Faculté de Pharmacie. Montpellier. 284p.
- Calmano W. & Wellershaus S., 1982. Dregging of contaminated sediments in the Weser Estuary. Chemical forms of some heavy metals. *Env. Tech. Letters*, 3, 199-208.
- Canovas S., 1987. Impact des effluents de la station de lagunage de Mèze sur l'étang de Thau. DEA National d'Hydrologie. 144p.
- Carré J. & Welte B., 1986. Spéciation des métaux lourds présents dans les boues d'un bassin de lagunage naturel. *Env. Tech. Letters*, 7, 351-362.

- Casellas C., Cassanas G., Mathonnet S., Bablon G. & Bontoux J., 1986. Le carbone organique: son intérêt dans le contrôle de la préozonation. *Wat. Res.*, 20, 7, 835-845.
- Casellas C., Péna G., Picot B., Illes S. & Bontoux J., 1989. Structure spatiale des sels nutritifs au sein d'un écosystème lagunaire: l'étang de Thau. (acceptée à *Water Research*).
- Castagna A., Sinatra F., Zanini A., De Sanctis N. & Giardinelli R., 1987. Surface sediments and heavy metals from the Sicily Channel Coast. *Mar. Poll. Bull.*, 18, 3, 136-140.
- Cauwet G., 1984. Automatic determination of dissolved organic carbon in sea water in the sub-parts per million range. *Mar. Chem.*, 14, 297-306.
- Chow T.J. & Johnstone M.S., 1962. Determination of nitrate in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 27, 5, 441-446.
- Comans R.N.J., 1987. Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite: evidence for complete reversibility. *Wat. Res.*, 21, 1573-1576.
- Cooper B.S. & Harris R.C., 1974. Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediment, *Mar. Poll. Bull.*, 2, 24-26.
- Cossu R., Frangipane E.deF., Degobbis D., Orio A.A. & Andreottola G., 1987. Pollution and eutrophication in the Venice lagoon. *Wat. Sci. Tech.* 19, 813-822
- De Groot A.J., Zschuppe K.H. & Salomons W., 1982. Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments . pp. 689-695. *Sediment / freshwater interaction. Proceedings of the second International Symposium held in Kingston, Ontario, June 15-18. Edited by P.G. Sly. DR. W. JUNK Publishers The Hague - Boston - London/Springer. 695p.*
- Diana C., Stora G. & Arnoux A., 1987. Essai d'une méthodologie pour l'étude de régénération de sédiments pollués. *Jour.Franç.d'Hydrol.*, 18, 2 et 3, 117-129.
- Donazzolo R., Hieke Merlin O, Menegazzo Vitturi L. & Pavoni B., 1984. Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the Northern Adriatic. *Mar. poll. Bull.*, 15, 3, 93-101.
- Donazzolo R., Hieke Merlin O, Menegazzo Vitturi L., Orio A.A., Pavoni B., Perin G. & Rabittis S., 1981. Heavy metals contamination in surface sediments from the Gulf of Venice. *Mar. poll. Bull.*, 12, 417-425.
- Delmas R. & Treguer P., 1983. Evolution saisonnière des nutriments dans un écosystème eutrophe d'Europe occidentale (la rade de Brest). *Intéactions marines et terrestres. Oceanologica Acta* 6, 4, 345-356.
- Dufour Ph., 1984. Variabilité spatiale et temporelle des concentrations chlorophylliennes dans une lagune tropicale et différents écosystèmes aquatiques. *Revue Française des Sciences de L'Eau* 3, 321-334.
- Dufour P. & Lemasson L., 1985. Le régime nutritif de la lagune tropicale Ebrié (Côte d'Ivoire) *Océanol. Trop.* 20, 1, 41-69.
- Dufour P., L. Lemasson & J.L. Cremoux, 1981. Contrôle nutritif de la biomasse du seston dans une lagune tropicale de Côte d'Ivoire. II Variations géographiques et saisonnières. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 51:269-284.
- Elbaz-Poulichet F., Martin J.M., Huang W.W. & Zhu J.X., 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries, consequences on Cd supply to the ocean. *Mar. Chem.*, 22, 125-136.

- El Ghobary H. & Latouche C., 1984. A comparative study of the partitioning of certain metal in sediments from four near-shore environments of Aquitaine Coast (Southwest France). pp 105-124. Sediments and water interactions. Proceedings of the third International Symposium on interactions between sediments and water held in Geneva, Switzerland, August 27-31. Edited by P.G. Sly. Springer. Verlag. 521p.
- Espeut S., Picot B., Rambaud A. & Bontoux J., 1982. Etude des sites de fixation des métaux dans les sédiments. Apports des méthodes d'attaques sélectives. *J. Franç. Hydrol.*, 3, 39, 289-297.
- Fernex F.E., Span D., Flatau G.N. & Renard D., 1984. Behavior of some metals in surficial sediment of the Northwest Mediterranean Continental Shelf. pp 353-370. Sediments and water interactions. Proceedings of the third International Symposium on interactions between sediments and water held in Geneva, Switzerland, August 27-31. Edited by P.G. Sly. Springer. Verlag. 521p.
- Fiszman M., Pfeiffer W.C. & Drude De Lacerda L., 1984. Comparaison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetita Bay R.J. *Env. Tech. Letters*, 5, 567-575.
- Förstner V., Ahlf W., Calmano W., Kersten M. & Salomons W., 1984. Mobility of heavy metals in dredged Harbor sediments. Sediments and Water Interactions. Proceedings of the third International Symposium on interactions between sediments and water held in Geneva, Switzerland, August 27-31. Edited by P.G. Sly. Springer. Verlag. 372-380.
- Förstner V. & Salomons W., 1980. Trace metals analysis on polluted sediments. Part 1: Assessment of sources and intensities. *Env. Tech. Letters*, 1, 494-505.
- Fortin M.J., 1985. Analyse spatiale de la répartition des phénomènes écologiques. Méthodes d'analyse spatiale, théorie d'échantillonnage. Mémoire pour le grade de Maître es Sciences, Faculté des arts et des sciences. Université de Montréal. Montréal. 154p.
- Frontier S., 1977. Réflexions pour une théorie des écosystèmes, *Bull. Ecol.*, 8, 445-464.
- Frontier S., 1983. Stratégies d'échantillonnage en écologie. MASSON. 494 p.
- Garlashi G., Shalscha E.B., Vergara I. & Chang A.C., 1985. Trace metals in sediments of the Mapocho river, Chile. *Env. Tech. Letters*, 6, 405-414.
- Giorgetti C., 1981. Etude de l'état de pollution des sédiments de l'étang de Berre. 2ième partie: la pollution inorganique. Thèse de Docteur d'Université. Faculté de Pharmacie. Marseille. 132p.
- Ge C., 1988. Contribution à la modélisation physico-chimique de l'étang de Thau. Thèse. Université des Sciences. Montpellier. 163 p.
- Gilmartin M. & N. Revelante, 1978. The phytoplankton characteristics of the Barrier Island lagoons of the Gulf of California. *Estuar. coast. mar. Sci.* 7: 29-47.
- Golterman H.L., 1975. Physiological Limnology. An approach to the physiology of lake ecosystems. Developments in Water Science, 2. Elsevier Scientific Publishing Company. 488pp.
- Grentz C., 1989. Quantification et destinée de la biodéposition en zones de production conchylicole intensive en Méditerranée. Thèse. Université d'Aix-Marseille 2.
- Hakanson L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Wat. Res.*, 14, 975-1001.
- Hamon P.Y. & Tournier H., 1986. Evolution de la biomasse de mollusques en élevage dans l'étang de Thau de 1980 à 1984. *Revue Trav. Pêches Marit.*, 48, 33-44.

- Hart B.T., 1982. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. pp. 299-313. Sediment / freshwater interaction. Proceedings of the second International Symposium held in Kingston, Ontario, June 15-18. Edited by P.G. Sly. DR. W. JUNK Publishers Tha Hague - Boston - LondonSpringer. 695p.
- Hecky R.E. & Kilham P., 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environment: A review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnol. and Oceanogr.* 33, (4,part2), 796-822.
- Helios-Rybicka E. & Förstner V., 1984. Effect of oxyhydrate coatings on the binding energy of metals by clay minerals. pp. 381-385. Sediments and water interactions. Proceedings of the third International Symposium on interactions between sediments and water held in Geneva, Switzerland, August 27-31. Edited by P.G. Sly. Springer. Verlag. 521p.
- Hénard D., 1978. Production primaire d'une lagune Méditerranéenne: l'étang de Thau (Hérault). Année 1976. Thèse Doct. Ing., Université de Montpellier, 85p.
- Henry J.L., McGibbon S., Davis G., Mackay R.M. & Moldan G.S., 1989. Heavy métaux , carbo, and hydrocarbons in the sediments of Table Bay Harbour. Special report. Republic of South Africa. Department of Environment Affairs. Sea Fisheries Research Institute, 1-26.
- Henriksen A., 1965. An automatic method for determining low-level concentrations of phosphates in fresh and saline waters. *Analyst*, 90,1066, 29-34.
- Hoening M., Dupire S & Wollast R., 1981. L'atomisation electrothermique en spectrométrie d'absorption atomique et son application dans les études de l'environnement. Cebedoc,Liège. Technique & Documentation/ Paris. 218p.
- Huel G., Petiot J.F. & Lazar P.,1986. Algorithm for the grouping of contiguous geographical zones. *Statistics in Medecine*, 5,171-181.
- Jacques G., Frisoni G.F. & Neveux J.,1988. Distribution spatiale du phytoplancton de l'étang de Thau (lagune littorale du Languedoc) en 1986-87. Communication au XXXI^{ème} congrès, Assemblée plénière de la CIESM, Comité étangs salés et lagunes. Athènes.
- Jarry V., Ross P., Champoux L., Sloterdijk H., Mudroch A., Couillard Y. & Lavoie F., 1985. Répartition spatiale des contaminants dans les sédiments du Lac St Louis (Fleuve St Laurent). *Wat. Poll. Res. Jour. Canada*, 2, 75-99.
- Jing Sheng C., Dong L. & Deng B., 1989. A study on heavy metal partitioning in sediments from Poyang lake in China. *Hydrobiol.* Vol. 176-177, 159-169.
- Keulder P.C., 1982. Particule size distribution and chemical parameters of sediments of a shallow turbid impoundment. *Hydrobiol.*, 91, 341-353.
- Klump V. & C.S. Martens, 1981. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine bassin. II Nutrient sediment-water exchange processes. *Geoch. Cosmoch. Acta* 45,1: 101-122.
- Krantzberg G., 1985. The influence of bioturbation on physical, chemical and biological parameters in aquatic environment: a review. *Env. Poll.*, A, 39, 99-122.
- Legendre P., 1985. The R package of multivariate data analysis. Dept. Sciences Biologiques, Université de Montréal, Montréal.
- LegendreP., Dallot S. & Legendre L., 1985. Succession of species within a community: chronological clustering, with applications to marine and freshwater zooplankton. *American Naturalist* 125,257-288.
- Legendre P. & Fortin M.J.,1989. Spatial analysis and ecological modelling. Accepté pour publication dans *Vegetatio*.

- Legendre L. & Legendre P., 1984. Ecologie numérique. Tome 1: Le traitement multiple des données écologiques. MASSON. 197 p.
- Legendre L. & Legendre P., 1984. Ecologie numérique. Tome 2: La structure des données écologiques. MASSON. 335 p.
- Legendre P., Troussellier M., Jarry V. & Fortin M.J., 1989. Design for simultaneous sampling of ecological variables: from concepts to numerical solutions. *Oikos* 55, 30-42.
- Lemasson L. & Pages J., 1982. Apports de phosphore et d'azote par la pluie en zone tropicale (Côte d'Ivoire). *Rev. Hydrobiol. Trop.* 15,1, 3-14.
- Libert Y., 1987. Mesures d'adsorption du cadmium sur les sédiments du lac de Comabbio. Italie du Nord. *Env. Tech. Letters*, 8, 189-196.
- Lyngby J.E. & Brix H., 1989. Heavy metals in eelgrass (*Zostera marina* L.) during growth and decomposition. *Hydrobiol.* Vol. 176-177, 189-198.
- Mac Queen J.B., 1967. Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In: Le Cam, L.M. and Neyman, J. (eds), *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, Vol 1 Univ. of California Press, Berkeley, 281-297.
- Maher M., 1983. An investigation of trace element losses during lyophilisation of marine biological samples. *Sci. of Tot. Env.*, 26, 173-176.
- Mancini P., 1988. L'azote et le phosphore dans différents compartiments de l'étang de Thau (sédiments, macrophytes, eau). Contribution au programme Ecothau. DEA National Hydrologie. Faculté des Sciences. Montpellier. 49p.
- Marcovecchio J.E., Lara R.J. & Gomez E., 1986. Total mercury in marine sediment near a sewage outfall. Relation with organic matter. *Env. tech. Letters*, 7, 501-507.
- Martin G., 1987. Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau, air). Volume 3 Phosphore. Technique et documentation. Lavoisier. 298p.
- Millet B., 1987. Programme Ecothau. Note hydrologique d'aide à l'interprétation des deux premières campagnes spatiales. Deuxième note hydrologique d'aide à l'interprétation des campagnes spatiales.
- Millet B., 1989. Fonctionnement hydrodynamique du bassin de Thau. Validation écologique d'un modèle numérique de circulation (programme ECOTHAU), *Oceanologica Acta* 1, 37-47.
- Montiel A., 1980. Méthode de détermination des micropolluants organiques et minéraux contenus dans les sédiments. 25ième congrès de l'Association Française de Limnologie, Paris.
- Moriarty F. & Hanson H.M., 1988. Heavy metals in sediments of the river Eccles Bourne, Derbyshire. *Wat. Res.*, 22, 4, 475-480.
- Morris A.W. & Riley J.P., 1963. The determination of nitrate in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 29, 272-279.
- Murphy J. & J.P. Riley, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- Myers V.B. & Iverson R.I., 1981. Phosphorus and nitrogen limited phytoplankton productivity in the northeastern gulf of Mexico coastal estuaries. *Estuaries and Nutrients*. 569-582p. Edited by Neilson B.J. and Cronin L.E. Humana Press. Clifton, New Jersey.
- Neveux J. & M. Panouse, 1987. Spectrofluorimetric determination of chlorophylls and pheophytins. *Arch. Hydrobiol.* 109: 567-581.

- Nixon S.W., 1982. Nutrients dynamics, primary production and fisheries yields of lagoons. Proceedings of International symposium on coastal lagoons. SCOR/IABO/UNESCO. Bordeaux. France. In *Oceanol. Acta* 357-371.
- Nixon S.W. & Lee V., 1981. The flux of carbon, nitrogen and phosphorus between coastal lagoons and offshore waters. Coastal Lagoon Research. Present and Future. UNESCO *Technical Papers in Marine Science*, 33, 325-348.
- Norme Expérimentale AFNOR X 31-111, 1983. Détermination de l'azote total.
- Norme Expérimentale AFNOR X 31-150, 1984. Préparation de l'échantillon pour la détermination d'éléments métalliques traces.
- Norme Expérimentale AFNOR X 31-151, 1984. Mise en solution d'éléments métalliques traces (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) par attaques acides.
- Nowicki B.L. & Nixon S.W., 1985. Benthic nutrient remineralization in a coastal lagoon ecosystem. *Estuaries*, 8, 2B, 182-190.
- Nydahl F., 1976. On the optimum conditions for the reduction of nitrate to nitrite by cadmium. *Talanta*, 23, 349-357.
- Okuda T., 1981. Inorganic and organic nitrogen in some coastal lagoons in Venezuela. UNESCO. *Tech. Pap. Mar. Sci.* 33:325-348.
- Ongley E.D., Bynoe M.C. & Percival J.B., 1982. Physical and geochemical characteristics of suspended solids, Wilton Creek, Ontario. pp. 41-57. Sediment / freshwater interaction. Proceedings of the second International Symposium held in Kingston, Ontario, June 15-18. Edited by P.G. Sly. DR. W. JUNK Publishers The Hague - Boston - London/Springer. 695p.
- Outin V., Fiala-Médioni A. & Colomines J.C. Ecological physiology of the oyster *Crassostrea Gigas* (Thunberg) in a natural condition of a mediterranean lagoon. (soumis à *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*)
- Pace C.B. & Di Giulio T., 1987. Lead concentrations in soil, sediment and clam samples from the Pungo River Peatland Area of North Carolina, USA. *Environ. Poll.*, 43, 301-305.
- Pavoni B., 1987. A comparison between two analytical methods for the determination of copper, cobalt, nickel, cadmium, lead, zinc, iron and chromium in marine sediments. *Ann. Chim. (It.)* 77, 551-556.
- Péna G. & Pittaluga C., 1986. Evaluation de la micropollution minérale d'un sédiment. Choix d'une méthodologie. Application à l'étang de Thau. DEA National d'Hydrologie. USTL. Montpellier. 126p.
- Peterson D.H., Smith R.E., Hager S.W., Harmon D.D., Hrendon R.E. & Schmel L.E., 1985. Interannual variability in dissolved inorganic nutrients in Northern San Francisco Bay Estuary. *Hydrobiologia*, 129, 37-58.
- Picot B., Casellas C., Canovas S., Bondon D. & Bontoux J., 1987. Impacts des rejets d'une station d'épuration des eaux usées par lagunage sur un étang littoral. Suivi spatio-temporel des orthophosphates. Communication au Symposium International pour la Protection du Milieu Marin. Marseille.
- Picot B., Péna G., Casellas C., Bondon D. & Bontoux J., 1989. Interpretation of the seasonal variations of nutrients in a mediterranean lagoon : étang de Thau. (soumise à *Hydrobiologia*).
- Picot B., Péna G., Pittaluga C., Casellas C. & Bontoux J., 1987. Evaluation de la micropollution minérale de l'étang de Thau: choix d'une stratégie d'échantillonnage. *Jour. Franç. d'Hydrol.*, 18, 2 et 3, 91-102.

- Pinta M., 1980. Spectrométrie d'absorption atomique. Tome 2: Application à l'analyse chimique. 2ième édition. Editeur Masson.696p.
- Provini A. & Caggino G.F., 1984. Depth profiles of copper, chromium and zinc in lake Orta sediments (Northern Italy). pp. 166-174. Sediments and water interactions. Proceedings of the third International Symposium on interactions between sediments and water held in Geneva, Switzerland, August 27-31. Edited by P.G. Sly. Springer. Verlag. 521p.
- Raaphorst W.V., P. Ruurdij & A.G. Brinkman, 1988. The assessment of benthic phosphorus regeneration in an estuarine ecosystem model. Netherlands. *J. of Sea Res.* 22: 23-26.
- Ray D.M. & Berry B.J.L., 1966. Multivariate socioeconomic regionalization: a pilot study in central Canada pp 75-130, in: Ostry, S. and Rymes, T; (eds) Papers on Regional Statistical Studies. Univ. Of Toronto Press, Toronto.
- Ray S. & Macknight S.D., 1984. Trace metal distributions in St John Harbour sediments. *Mar. Poll. Bull.*, 15, 12-18.
- Renberg I., 1986. Concentration and annual accumulation values of heavy metals in lake sediments: their significance in studies of the history of heavy metal pollution. *Hydrobiol.*, 143, 379-385.
- Robbe D., 1981. Pollutions métalliques du milieu naturel. Guide méthodologique de leur étude à partir des sédiments. Rapport bibliographique. Rapport de recherche LPC n° 104. Ministère de l'urbanisme et du logement. Ministère des transports. Laboratoire central des ponts et chaussées. 88p.
- Robbe D., 1984. Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments. Rapport des laboratoires. Environnement et Génie urbain.
- Robbe D., Divet L. & Marchandise P., 1983. Influence du tamisage sur les teneurs en éléments métalliques observées dans les sédiments. *Env. Tech. Letters*, 4, 1, 27-34.
- Rofes G., 1980. Méthodes de prélèvement et d'analyses pratiquées au laboratoire de sédimentologie. CTGREF, Ministère de l'Agriculture, Etude n°47, 50 p.
- Romedor J.M., 1973. Méthodes et programmes d'analyse discriminante. DUNOD.270 p.
- Rosenfeld J.M., 1979. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.* 24,2: 256-264.
- Salomons W., De Rooij N.M., Kerdijk H & Bril J., 1987. Sediments as a source of contaminants? *Hydrobiol.*, 149, 13-30.
- Sanchez I. & Lee G.F., 1978. Environmental chemistry of copper in lake Monona, Wisconsin. *Wat. Res.*, 12, 899-903.
- Span D., Flatau G., Fernex F. & Added A., 1984. Comportement du plomb, du cadmium et du mercure au large de l'embouchure du Rhône. VII Journées Etud. Pollutions, Lucerne. CIESM, 187-195.
- Seiki T., H. Izawa & E. Date, 1989. Benthic nutrient remineralization and oxygen consumption in the coastal area of Hiroshima Bay. *Wat. Res.* 23,2: 219-228.
- Sfriso A., Pavoni B., Marcomini A. & Orio A. A., 1988. Annual variations of nutrients in the lagoon of Venice. *Marine Pollution Bulletin* 19, 2, 54-60.
- Sinclair P., Beckett R. & Hart B.T., 1989. Trace element in suspended particulate matter from Yarra River, Australia *Hydrobiol.* Vol. 176-177, 239-251.
- Sly P.G., 1989a. Sediment dispersion: part1, fine sediments and significance of silt/ clay ratio. *Hydrobiol.* Vol. 176-177, 99-110.

- Sly P.G., 1989b. Sediment dispersion: part2, characterisation by size of sand fraction and percent mud. *Hydrobiol.* Vol. 176-177, 111-124.
- Sokal R.R., 1979. Ecological parameters inferred from spatial correlograms. In: Contemporary Quantitative Ecology and related Econometrics, G.P. Patil and M.L. Rosenzweig (eds) International Cooperative Publ. House, Ferriland, Maryland, 167-196.
- Sokal R.R. & Rohlf F.J., 1981. Biometry. The principles and practistics in biological research. 2ième édition. Editeur W.H. Freeman and Compagnie. 859p.
- Solorzano L., 1969. Determiration of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method. *Limnology and Oceanography*, 14, 5, 799-801.
- Strickland J.D.H. & Parsons J.R., 1972. A pratical hand book of seawater analysis. Ottawa: deuxième édition. Journal of the Fisheries Research Board of Canada,310p.
- Strugeon R., Desaulniers P., Berman F. & Russel D., 1982. Determiration of trace metal in estuarine sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 134, 283-291.
- Tournier H., Hamon P.Y. & Landrein S.,1982. Synthèse des observations réalisées par l' ISTPM sur les eaux et le plancton de l'étang de Thau de 1974 à 1980. *Rev. Trav. Inst. Pêches Marit.* 45, 4, 283-318.
- Tréguer P. & Lecorre P., 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer (utilisation de l'autoanalyseur II Technicon^R) Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire d'Océanologie Chimique, Brest. Deuxième édition, 110p.
- Troussellier M., 1987. Dynamique des populations et des communautés bactériennes sous l'effet des facteurs environnementaux le long d'un gradient aquatique continent - étang saumatre. Thèse de Docteur d'Etat. Faculté des Sciences. Montpellier.183 p.
- Vaulot D. & Frisoni G.F., 1986. Phytoplanktonic productivity and nutrients in five Mediterranean lagoons. *Oceanologica Acta*, 9, 1, 57-63.
- Vernet J.P., Rapin F., Favarger P.Y. & Fernex F., 1977. Contamination des sédiments marins de la côte d'Azur pour les métaux lourds (mercure et cadmium). Quelques problèmes méthodologiques. *Rev. Int. Océanogr. Med.*, Tome XLVII, 91-95.
- Webster R. & Burrough P.A., 1972. Computed-based soil mapping of small areas from sample data. I. Multivaraita classification and ordination. II. Classification smoothing. *J. Soil Sci.* 23, 210-234.
- Welte B., Bles N. & Montiel A., 1983. Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. Etude bibliographique. *Env. Tech. Letters*, 4, 75-88.
- Welte B. & Montiel A., 1985. Compariason de différentes méthodes d'attaques des sédiments et boues de station d'épuration. *Tribune du Cébedeau*, 503, 38, 3-13.
- Wood E.D., Armstrong F.A. & Richards F.A., 1967. Determiration of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. *Journal of the Marine Biological Association of United Kingdom*, 47, 23-31.

ANNEXES



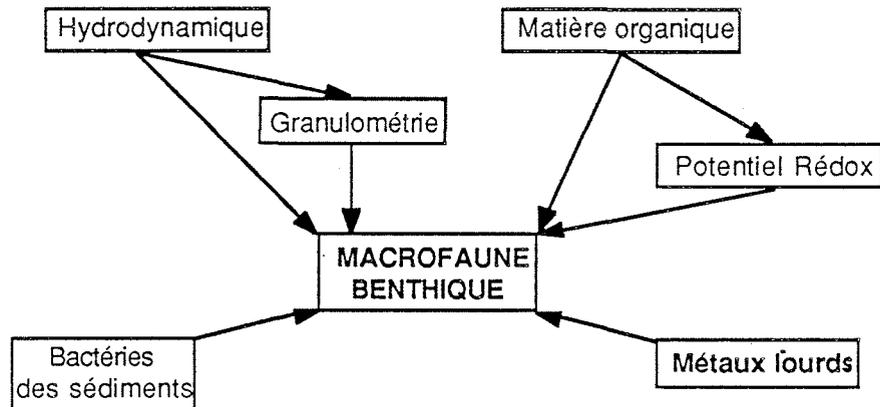
Annexe A

STATIONS (ordre aléatoire)	VARIABLE 1 (4 groupes)	VARIABLE 2 (4 groupes)
<u>8</u>	A	F
7	A	G
<u>3</u>	B	G
10	A	F
<u>14</u>	B	H
11	C	G
<u>12</u>	C	I
5	A	G
6	C	I
<u>4</u>	D	I
15	A	H
1	D	I
9	D	I
13	A	H
2	D	I

Procédure apparentée au concept de consensus strict. Les stations sont rangées aléatoirement. Les stations sélectionnées sont soulignées ainsi que le ou les groupes qui ont justifié le choix de ces stations. (cf Legendre et al, 1989)

Annexe 1

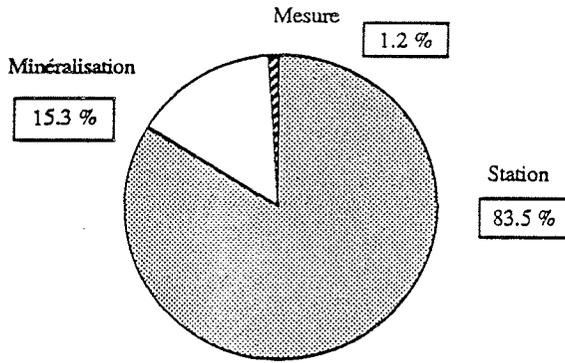
Pré-modèle du compartiment macrofaune benthique.



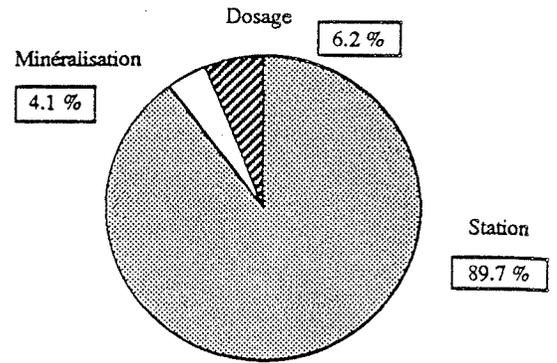
Annexe 2

Résultats de l'analyse de variance hiérarchisée réalisée sur les trente et une stations pour le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le plomb et le zinc.

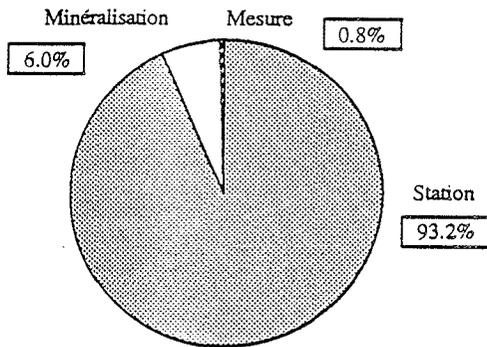
Cadmium:



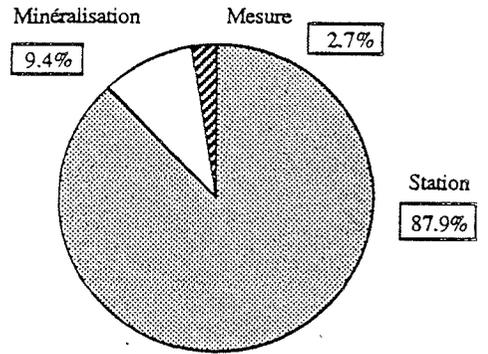
Cadmium Total:



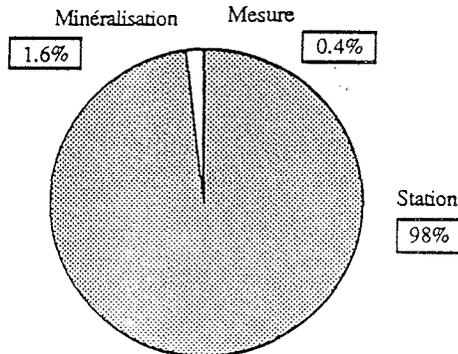
Chrome:



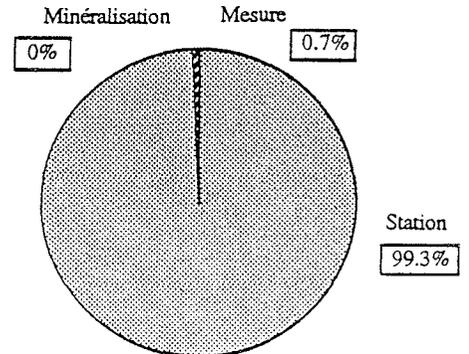
Chrome total:



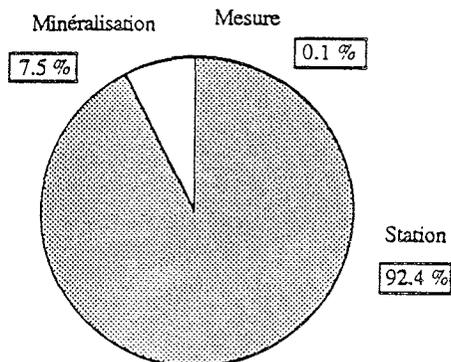
Cuivre:



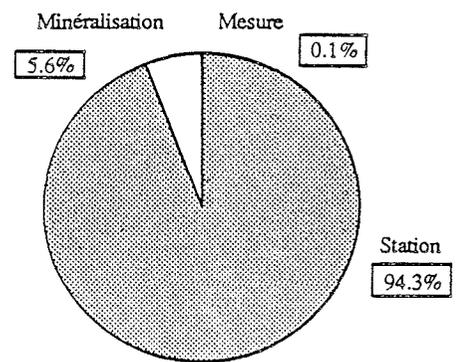
Cuivre total:



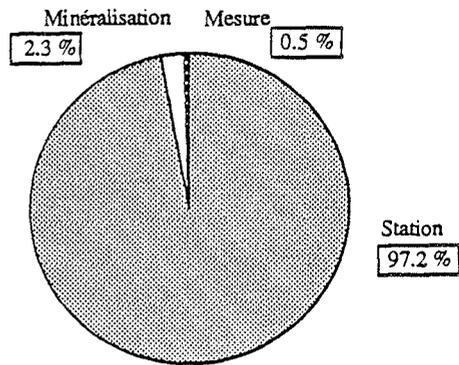
Fer:



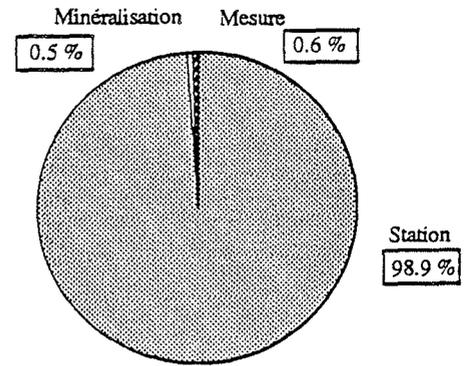
Fer total:



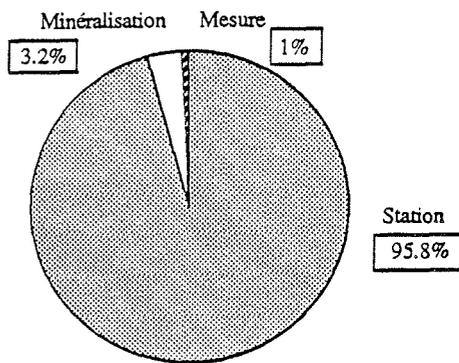
Manganèse:



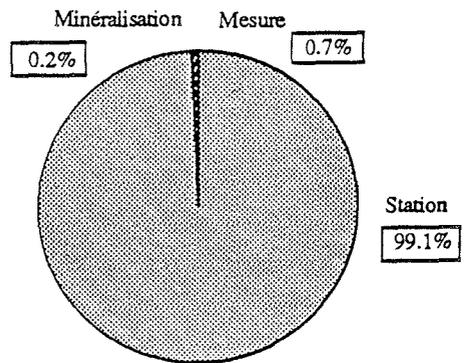
Manganèse total:



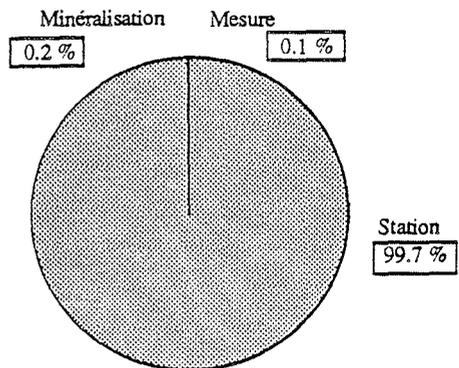
Plomb:



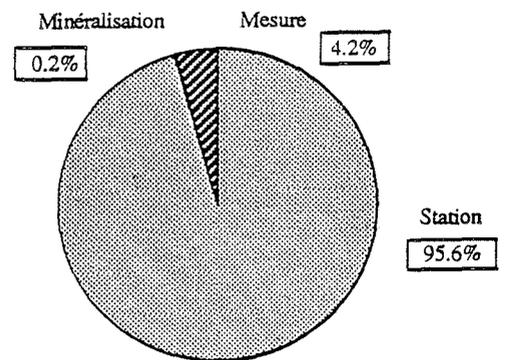
Plomb total:



Zinc:



Zinc total:



Annexe 3

Teneurs en éléments métalliques des fractions fine et totale des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale mg/g	Fraction inférieure à 63µm mg/g
1	12.8	21.8
2	2.7	6.0
3	9.7	14.5
6	5.9	16.9
7	2.6	6.6
8	8.6	15.1
9	19.9	22.2
14	11.2	20.8
15	23.8	29.7
16	18.1	22.4
17	5.7	10.9
22	3.5	7.5
23	20.4	23.7
24	23.9	29.8
25	11.5	18.3
31	4.2	5.8
32	24.2	33.4
33	26.4	28.1
34	17.5	21.2
35	6.8	11.1
41	20.8	23.9
42	15.2	16.6
43	20.7	26.2
44	19.3	21.3
51	16.7	18.3
52	14.0	15.9
53	13.4	16.4
54	14.9	18.0
55		23.1
56	2.7	23.1
62	13.0	13.1

Teneurs en aluminium des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type
1	0.183	0.002	0.238	0.007
2	0.049	0.008	0.181	0.006
3	0.131	0.011	0.285	0.040
6	0.121	0.008	0.371	0.014
7	0.045	0.015	0.186	0.006
8	0.179	0.014	0.314	0.020
9	0.647	0.076	0.729	0.220
14	0.237	0.039	0.421	0.096
15	0.379	0.027	0.205	0.022
16	0.304	0.028	0.597	0.002
17	0.091	0.004	0.265	0.014
22	0.041	0.005	0.201	0.042
23	0.666	0.082	0.338	0.007
24	0.672	0.124	0.570	0.058
25	0.103	0.007	0.237	0.013
31	0.022	0.003	0.080	0.004
32	0.426	0.030	0.484	0.086
33	0.410	0.021	0.386	0.029
34	0.137	0.024	0.248	0.004
35	0.170	0.016	0.256	0.003
41	0.479	0.042	0.353	0.039
42	0.275	0.019	0.254	0.016
43	0.252	0.016	0.343	0.004
44	0.401	0.011	0.446	0.066
51	0.767	0.077	0.918	0.093
52	0.777	0.289	1.424	0.475
53	0.383	0.016	0.305	0.105
54	0.392	0.021	0.408	0.068
55			0.468	0.037
56	0.865	0.033	1.327	0.274
62	0.251	0.020	0.116	0.015

Teneurs en cadmium des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale mg/g	Fraction inférieure à 63µm mg/g
1	162.0	140.5
2	188.5	265.0
3	205.5	204.5
6	177.5	197.5
7	169.5	247.0
8	221.5	216.5
9	88.5	99.0
14	185.5	138.0
15	85.5	108.0
16	153.5	131.0
17	148.0	225.5
22	92.5	186.5
23	125.5	139.5
24	76.5	82.5
25	144.5	168.0
31	85.0	139.5
32	76.5	111.0
33	77.0	95.5
34	141.0	149.5
35	122.5	201.0
41	98.0	116.5
42	168.5	117.0
43	114.5	108.0
44	125.5	150.5
51	104.0	129.5
52	125.0	150.5
53	162.0	142.0
54	133.5	131.0
55		103.5
56	76.5	86.5
62	167.5	193.5

Teneurs en calcium des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μ m	
	Moyenne μ g/g	Ecart type	Moyenne μ g/g	Ecart type
1	25.6	2.2	29.8	1.9
2	10.6	1.9	24.5	1.4
3	17.2	0.8	24.8	1.8
6	17.8	1.4	38.6	1.0
7	11.7	0.5	27.1	3.1
8	19.2	0.7	26.2	1.3
9	36.9	3.7	46.9	2.2
14	20.1	3.5	37.4	1.0
15	35.4	3.1	48.9	1.1
16	28.5	2.4	33.2	2.5
17	18.1	1.6	24.4	1.1
22	8.9	2.1	50.1	1.9
23	32.6	3.6	34.0	2.2
24	45.7	1.5	55.4	1.3
25	28.3	1.4	32.6	0.3
31	20.1	1.9	29.3	2.2
32	42.0	2.3	62.3	5.5
33	39.7	1.2	40.5	1.4
34	29.3	1.9	39.5	0.8
35	16.5	1.7	26.8	0.8
41	39.4	0.0	44.6	1.7
42	27.0	1.2	31.4	4.3
43	41.9	0.5	50.5	0.6
44	26.7	0.9	31.7	0.4
51	34.1	0.4	36.4	0.7
52	38.8	0.4	45.1	1.1
53	23.9	0.6	45.9	2.8
54	35.2	0.5	43.3	3.4
55			39.9	0.9
56	53.6	1.1	56.0	1.0
62	25.4	0.4	24.2	0.5

Teneurs en chrome des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type
1	19.3	0.5	21.7	0.5
2	13.3	0.5	19.7	0.5
3	17.4	0.5	23.1	0.1
6	16.4	0.5	20.4	0.5
7	15.4	0.5	20.3	0.5
8	23.3	0.5	26.7	0.5
9	23.3	0.5	18.2	0.0
14	19.8	0.1	17.2	0.1
15	22.9	0.1	18.4	0.5
16	16.4	1.5	25.7	0.5
17	22.4	0.5	27.2	1.0
22	14.4	0.5	18.3	0.1
23	17.4	1.5	16.8	0.5
24	19.7	1.1	19.2	0.0
25	20.8	0.1	18.3	1.9
31	5.2	1.0	48.3	2.2
32	22.8	1.1	20.2	1.9
33	22.7	0.1	16.1	0.5
34	18.2	0.5	14.7	0.1
35	11.9	0.5	16.5	0.1
41	19.2	2.6	21.1	0.0
42	22.2	0.5	17.5	2.8
43	20.7	0.1	18.9	0.3
44	23.4	0.6	27.9	0.1
51	17.1	0.6	20.7	0.5
52	16.5	1.0	22.1	0.1
53	16.0	1.6	24.5	0.5
54	17.1	0.6	18.1	2.6
55			23.8	1.0
56	24.3	0.5	22.3	1.5
62	19.2	0.5	28.4	0.4

Teneurs en cobalt des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μ m	
	Moyenne μ g/g	Ecart type	Moyenne μ g/g	Ecart type
1	25.8	2.5	48.3	1.4
2	9.6	0.5	22.6	1.7
3	20.9	2.3	33.8	0.4
6	19.8	0.8	53.8	2.9
7	10.1	0.5	32.8	2.2
8	31.9	3.3	57.8	1.5
9	83.2	2.3	82.2	2.3
14	30.7	2.6	57.8	1.6
15	98.9	2.8	104.2	1.4
16	54.3	4.6	70.2	1.5
17	14.2	1.4	28.2	0.6
22	3.2	0.6	9.6	0.7
23	75.0	3.2	83.3	3.1
24	98.8	3.7	108.8	0.4
25	15.5	1.1	24.9	0.4
31	3.2	0.4	16.2	0.3
32	112.0	3.0	144.8	2.7
33	101.8	5.3	106.1	5.6
34	44.7	1.2	49.2	1.8
35	15.0	1.2	30.2	0.7
41	117.2	2.6	120.0	1.5
42	71.1	6.0	96.8	4.4
43	88.6	2.1	101.1	0.1
44	68.3	0.3	78.2	0.8
51	90.8	4.3	98.5	0.4
52	67.5	2.5	82.8	1.9
53	62.6	1.5	78.9	1.5
54	68.5	2.0	86.6	2.1
55			128.6	1.5
56	129.2	3.3	128.5	2.1
62	68.3	0.2	65.9	0.5

Teneurs en cuivre des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne mg/g	Ecart type	Moyenne mg/g	Ecart type
1	12.8	0.1	21.2	0.5
2	2.6	0.3	5.1	0.1
3	7.3	0.6	12.5	0.2
6	4.9	0.4	15.3	0.4
7	2.6	0.3	5.0	0.1
8	5.8	0.6	12.2	0.3
9	20.1	0.6	20.6	0.4
14	8.4	0.4	17.0	0.1
15	23.3	0.2	25.5	0.1
16	14.9	0.2	20.3	0.2
17	4.0	0.4	7.4	1.0
22	4.9	0.4	10.6	1.3
23	18.9	0.2	21.3	0.2
24	24.7	0.2	27.6	1.2
25	9.2	0.1	13.4	1.7
31	5.0	0.2	8.0	0.3
32	25.8	0.1	28.3	0.1
33	25.1	0.3	27.8	0.8
34	17.1	0.2	19.5	0.4
35	4.7	0.4	8.8	0.5
41	23.1	1.3	24.0	0.2
42	16.0	0.2	20.5	0.1
43	20.8	0.3	24.8	0.3
44	17.7	0.3	19.7	0.5
51	16.9	0.2	19.4	0.2
52	16.9	0.2	18.6	0.3
53	13.5	0.2	33.3	0.1
54	16.7	0.4	18.8	1.0
55			25.5	0.2
56	24.4	0.8	26.3	0.9
62	12.4	0.2	14.1	1.9

Teneurs en fer des sédiments de l'étang de Thau

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type
1	34.4	0.9	56.6	0.3
2	11.1	0.1	16.8	0.1
3	21.2	1.5	32.1	1.0
6	13.2	0.1	30.6	0.9
7	9.6	0.1	16.4	0.3
8	17.8	1.1	31.6	0.1
9	38.1	0.3	42.3	0.1
14	22.0	0.3	39.8	1.2
15	43.1	1.2	47.6	0.3
16	30.5	0.4	41.7	0.1
17	10.7	0.2	19.9	0.3
22	12.1	0.1	28.9	0.4
23	33.0	1.0	42.3	0.9
24	38.3	1.0	50.0	1.1
25	16.1	0.1	28.0	0.2
31	11.6	0.1	23.5	0.5
32	40.5	0.1	62.3	3.4
33	37.6	1.2	53.1	2.4
34	25.1	0.6	35.5	0.1
35	9.2	0.1	20.3	0.7
41	38.6	0.1	50.9	0.6
42	26.7	1.5	41.9	5.6
43	34.6	0.4	53.2	0.5
44	25.5	0.4	33.4	0.5
51	31.1	0.1	44.2	0.3
52	31.9	0.8	44.2	1.1
53	23.9	0.2	34.6	0.1
54	26.6	0.1	30.0	0.1
55			34.9	0.8
56	33.8	0.4	32.2	0.5
62	19.2	0.4	19.3	0.1

Teneurs en lithium des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale mg/g	Fraction inférieure à 63µm mg/g
1	8.3	9.8
2	6.1	8.9
3	6.9	8.5
6	3.9	6.2
7	4.3	5.4
8	7.3	9.3
9	10.2	10.3
14	7.8	8.5
15	10.6	10.4
16	7.4	8.2
17	3.9	6.2
22	4.8	11.9
23	9.6	8.1
24	10.2	10.4
25	3.2	4.7
31	4.7	7.1
32	12.5	13.9
33	10.3	9.5
34	6.8	7.6
35	2.7	3.9
41	11.6	11.0
42	9.6	7.8
43	10.1	10.6
44	8.8	6.3
51	11.1	9.1
52	9.7	8.6
53	8.3	8.0
54	9.8	10.5
55		10.5
56	12.4	10.5
62	7.6	7.8

Teneurs en magnésium des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μ m	
	Moyenne μ g/g	Ecart type	Moyenne μ g/g	Ecart type
1	284.6	4.2	316.2	3.8
2	235.2	2.1	305.2	4.6
3	190.7	5.7	224.8	1.6
6	155.5	2.3	218.7	1.8
7	177.8	2.6	245.7	10.2
8	171.2	4.2	220.2	1.8
9	217.7	1.3	222.2	2.1
14	219.5	3.1	256.9	2.2
15	224.4	3.5	226.8	3.9
16	187.7	1.7	204.0	2.8
17	194.9	2.2	289.5	5.6
22	277.7	2.7	322.5	4.2
23	202.5	4.8	196.9	2.4
24	205.6	2.6	216.0	4.5
25	169.3	1.4	200.6	1.8
31	268.4	2.8	350.1	3.6
32	242.3	1.2	291.9	1.8
33	228.5	1.1	217.7	1.4
34	197.4	3.2	218.5	2.4
35	111.8	1.4	153.9	1.9
41	230.1	3.9	233.0	5.6
42	196.6	9.3	219.3	2.1
43	220.4	4.5	241.2	4.6
44	132.3	6.6	173.1	1.9
51	210	1.9	232.4	1.7
52	265.6	2.0	278.3	3.9
53	154.3	1.1	207.9	5.2
54	219	2.5	232.4	3.5
55			234.6	3.1
56	224.4	0.7	228.6	0.7
62	151.6	2.5	141.3	3.1

Teneurs en manganèse des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale μg/g	Fraction inférieure à 63μm μg/g
1	0.08	1.29
2	0.03	0.08
3	0.04	0.68
6	0.05	0.13
7	0.29	0.20
8	0.03	0.08
9	0.05	0.17
14	0.05	0.08
15	0.18	0.21
16	0.07	0.14
17	0.05	0.09
22	0.02	0.18
23	0.10	0.10
24	0.07	0.16
25	0.05	0.07
31	0.04	0.06
32	0.37	0.37
33	0.14	0.16
34	0.11	1.49
35	0.05	0.05
41	0.19	0.24
42	0.06	0.20
43	0.18	0.22
44	0.04	0.05
51	0.05	0.12
52	0.42	0.44
53	0.12	0.35
54	0.20	0.33
55		0.22
56	0.47	1.40
62	0.17	0.16

Teneurs en mercure des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne $\mu g/g$	Ecart type	Moyenne $\mu g/g$	Ecart type
1	39.9	1.5	43.7	1.5
2	18.2	0.5	24.8	0.5
3	24.0	1.1	34.7	1.0
6	23.4	0.5	43.3	0.1
7	22.4	0.5	36.3	0.6
8	33.3	1.0	42.6	1.5
9	52.0	2.1	53.3	0.5
14	36.4	0.1	60.6	0.5
15	33.3	0.9	48.5	0.1
16	30.3	0.3	45.0	0.5
17	20.4	0.4	32.1	0.0
22	10.8	0.8	60.5	0.5
23	33.7	0.4	38.7	0.5
24	40.6	0.1	50.1	0.5
25	24.5	0.4	38.3	0.1
31	22.8	1.2	38.8	2.0
32	32.5	0.9	63.7	4.9
33	36.9	0.1	53.1	1.5
34	24.2	0.5	38.7	0.1
35	10.1	0.5	33.6	0.4
41	31.2	1.3	46.4	0.5
42	29.4	1.4	36.9	4.9
43	34.3	0.9	47.0	1.1
44	33.0	0.3	53.5	0.1
51	43.8	1.0	53.5	1.2
52	36.4	0.8	50.8	0.5
53	33.3	1.4	53.5	1.1
54	42.8	0.8	37.9	1.4
55			44.0	0.1
56	52.9	1.9	45.4	0.4
62	39.7	1.3	34.1	2.4

Teneurs en nickel des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type
1	38.1	2.2	43.7	3.2
2	34.9	0.2	63.7	1.7
3	36.7	2.5	41.0	3.5
6	37.9	2.2	58.9	3.0
7	20.3	1.3	43.6	1.8
8	38.6	3.5	48.6	3.3
9	62.1	2.0	62.6	1.6
14	41.4	1.9	64.6	1.4
15	68	1.2	74.2	1.5
16	50.4	2.1	53.9	3.0
17	28.4	0.8	37.1	1.0
22	17.2	0.8	31.9	2.7
23	63.3	1.4	65.1	4.1
24	74.2	1.7	73.1	1.3
25	29.3	1.7	29.0	2.0
31	11.9	1.5	20.2	0.9
32	85.8	1.3	116.2	1.8
33	73.9	3.5	79.1	1.6
34	44.5	1.2	53.2	3.2
35	22.2	0.7	35.6	3.2
41	101.5	2.1	105.0	0.6
42	75.5	2.4	78.7	5.4
43	79.7	1.3	90.7	3.2
44	46.3	1.5	70.3	0.4
51	83.3	2.7	94.0	1.0
52	89.9	4.0	104.9	3.2
53	63.1	2.2	95.0	4.3
54	80.2	2.1	100.2	2.8
55			100.6	3.0
56	106.5	2.9	100.8	2.0
62	40.9	2.8	38.0	1.7

Teneurs en plomb des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale μg/g	Fraction inférieure à 63μm μg/g
1	46.2	56.5
2	14.5	50.2
3	32.5	39.1
6	7.9	103.4
7	17.5	107.8
8	44.9	165.9
9	132.9	157.9
14	59.5	99.6
15	158.5	78.7
16	113.3	210.7
17	32.0	159.3
22	15.7	30.7
23	140.5	112.3
24	170.9	90.4
25	60.4	176.2
31	16.9	90.4
32	184.4	153.7
33	187.1	155.7
34	114.0	91.4
35	38.5	143.7
41	154.4	38.3
42	110.9	178.9
43	149.1	119.6
44	138.3	35.7
51	132.0	33.2
52	84.7	84.9
53	89.9	118.7
54	102.8	129.5
55		136.9
56	168.6	125.9
62	85.9	84.6

Teneurs en potassium des sédiments de l'étang de Thau.

STATIONS	Fraction totale		Fraction inférieure à 63 μm	
	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type
1	72.4	2.2	111.0	3.1
2	21.5	0.5	53.7	0.5
3	32.3	3.3	76.4	4.8
6	51.5	1.8	124.3	4.3
7	19.6	0.7	59.0	0.5
8	32.3	1.7	108.1	1.1
9	179.7	0.5	174.2	2.3
14	63.1	0.9	130.0	2.2
15	191.3	1.8	201.0	3.2
16	111.4	2.3	123.7	2.0
17	27.5	0.3	56.4	1.7
22	17.7	0.5	63.9	1.4
23	156.5	1.5	154.0	3.9
24	199.1	2.4	204.7	2.0
25	39.0	1.9	60.1	2.5
31	17.3	0.2	20.1	0.8
32	232.5	1.4	304.5	2.3
33	196.7	5.0	227.3	1.5
34	94.1	1.4	98.6	6.6
35	31.0	0.4	51.4	0.9
41	263.3	1.3	234.3	3.2
42	183.5	1.8	183.6	1.4
43	182.1	2.3	209.8	0.6
44	142.6	2.0	142.3	1.3
51	466.0	9.4	536.8	6.2
52	369.3	2.5	422.2	5.4
53	156.4	3.9	210.7	2.8
54	169.6	1.9	223.0	2.7
55			285.5	0.9
56	296.1	3.7	279.8	4.6
62	83.7	2.6	101.1	6.4

Teneurs en zinc des sédiments de l'étang de Thau.

LISTES DES TABLEAUX ET DES FIGURES

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF TORONTO

FIGURES SELS NUTRITIFS

- Figure 1 - Situation générale de l'étang de Thau.
- Figure 2 - Localisation des trois stations échantillonnées lors de l'analyse de variance hiérarchisée.
- Figure 3 - Localisation des soixante trois stations de prélèvement du pré-échantillonnage spatial.
- Figure 4 - Répartitions spatiales des nitrates en juin 1986, en octobre 1986, en février 1987 et en mai 1987.
- Figure 5 - Répartitions spatiales de la salinité en octobre 1986, en février 87 et en mai 87.
- Figure 6 - Répartitions spatiales de l'ion ammonium en juin 1986, en octobre 1986, en février 1987 et en mai 1987.
- Figure 7 - Répartitions spatiales des phosphates en juin 1986, en octobre 1986, en février 1987 et en mai 1987.
- Figure 8 - Groupes homogènes donnés par la classification pour les nitrates.
- Figure 9 - Groupes homogènes donnés par la classification pour l'ion ammonium.
- Figure 10 - Groupes homogènes donnés par la classification pour les phosphates.
- Figure 11 - Localisation des vingt stations de prélèvement. (Stations temporelles cerclées).
- Figure 12 - Localisation des trois stations de prélèvement du pré-échantillonnage temporel.
- Figure 13 - Histogramme des teneurs en sels nutritifs en fonction de la profondeur.
- Figure 14 - Evolution mensuelle des sels nutritifs aux stations 16 et 27.
- Figure 15 - Evolution temporelle à l'échelle mensuelle des concentrations en sels nutritifs et résultats du groupement chronologique aux stations 16 et 27.
- Figure 16 - Evolution journalière des sels nutritifs aux stations 16 et 27 (hiver 1987).
- Figure 17 - Evolution journalière des sels nutritifs aux stations 16 et 27 (printemps 1987).
- Figure 18 - Evolution bi-horaire des sels nutritifs à la station 16.
- Figure 19 - Evolution mensuelle des sels nutritifs à la station 35.
- Figure 20 - Evolution journalière des sels nutritifs à la station 35.
- Figure 21 - Evolution bi-horaire des sels nutritifs à la station 35.
- Figure 22 - Evolution temporelle à l'échelle bi-horaire des concentrations en sels nutritifs au cours du 13,14 et 15 mai 1987 et résultats du groupement chronologique à la station 35.
- Figure 23 - Cartes krigées des coefficients de variations saisonnières des teneurs en sels nutritifs.
- Figure 24 - Comparaison de la moyenne des teneurs en sels nutritifs en fonction du nombre de jours d'observation.
- Figure 25 - Distribution du rapport NT/PO_4^{3-} et de la chlorophylle *a* lors des campagnes spatiales de février 87, octobre 86 et mai 87.
- Figure 26 - Evolution mensuelle des phosphates et de la chlorophylle *a* à la station 16.
- Figure 27 - Evolution mensuelle des nitrates et de la chlorophylle *a* à la station 16.

TABLEAUX SELS NUTRITIFS

- Tableau 1 - Premier schéma de l'analyse de variance hiérarchisée.
- Tableau 2 - Deuxième schéma de l'analyse de variance hiérarchisée.
- Tableau 3 - Résultat de l'analyse de variance hiérarchisée pour l'ion ammonium.
- Tableau 4 - Résultat de l'analyse de variance hiérarchisée pour les phosphates.
- Tableau 5 - Paramètres statistiques caractérisant les différentes périodes de prélèvement pour les nitrates.
- Tableau 6 - Paramètres statistiques caractérisant les différents groupes homogènes pour les nitrates.
- Tableau 7 - Résultats de l'analyse discriminante pas à pas pour les données des nitrates.
- Tableau 8 - Pourcentages de stations bien classées donnés par l'analyse discriminante pour les nitrates.
- Tableau 9 - Paramètres statistiques caractérisant les différentes périodes de prélèvement pour l'ion ammonium.
- Tableau 10 - Paramètres statistiques caractérisant les différents groupes homogènes pour l'ion ammonium.
- Tableau 11 - Résultats de l'analyse discriminante pas à pas pour les données de l'ion ammonium.
- Tableau 12 - Pourcentages de stations bien classées donnés par l'analyse discriminante pour l'ion ammonium.
- Tableau 13 - Paramètres statistiques caractérisant les différentes périodes de prélèvement pour les phosphates.
- Tableau 14 - Paramètres statistiques caractérisant les différents groupes homogènes pour les phosphates.
- Tableau 15 - Résultats de l'analyse discriminante pas à pas pour les données des phosphates.
- Tableau 16 - Pourcentages de stations bien classées donnés par l'analyse discriminante pour les phosphates.
- Tableau 17 - Résultats de la procédure de consensus strict concernant les sels nutritifs.
- Tableau 18 - Paramètres statistiques simples caractérisant les deux semaines de prélèvement journalier en hiver 1987.
- Tableau 19 - Coefficients de variation temporelle (exprimés en pourcentage) calculés aux différentes échelles de temps pour l'ensemble des sels nutritifs aux trois stations 16, 27 et 35. (1) Hiver, (2) Printemps.

FIGURES SEDIMENTS ET METAUX LOURDS

- Figure 1 : Localisation des 31 stations de prélèvement.
- Figure 2 : Schéma de l'instrument de prélèvement: drague à main en PVC.
- Figure 3 : Méthodologie d'étude.
- Figure 4 : Répartition minéralogique des sédiments de l'étang de Thau.
- Figure 5 : Distribution granulométrique des trois groupes de sédiments.
- Figure 6 : Granulométrie du sédiment superficiel. Rapport en % de la fraction inférieure à 63 μ m ramenée au sédiment total.
- Figure 7 : Répartition spatiale fréquentielle des valeurs des tensions de fond.
- Figure 8 : Répartitions spatiales du carbone organique (a), du phosphore total (b) et de l'azote kjeldahl (c).
- Figure 9 : Répartition spatiale de l'aluminium (a) et du chrome (b).
- Figure 10 : Répartition spatiale du cobalt (a) et du fer (b).
- Figure 11 : Répartition spatiale du nickel (a) et du magnésium (b).
- Figure 12 : Répartition spatiale du cadmium (a) et du cuivre (b).
- Figure 13 : Répartition spatiale du plomb (a) et du zinc (b).
- Figure 14 : Répartition spatiale du mercure (a), du calcium (b) et du manganèse (c).
- Figure 15 : Distributions des stations par rapport au premier axe principal (a) et résultats de l'ACP : cercles de corrélation (b).
- Figure 16 : Zonation de l'étang obtenue après classification hiérarchique réalisée sur les résultats de l'ACP.
- Figure 17 : Profils verticaux des teneurs en Al, Ca, C Org., Mg et Mn de la carotte prélevée à la station 52.
- Figure 18 : Profils verticaux des teneurs en Cd, Cr, Cu, Fe, Pb et Zn de la carotte prélevée à la station 52.
- Figure 19 : Découpage de l'étang en fonction du degré de contamination des sédiments.

TABLEAUX SEDIMENTS ET METAUX LOURDS

- Tableau 1 : Influence du mode de séchage sur les teneurs en métaux lourds. Résultats des différents essais sur deux sédiments de l'étang de Thau (moyennes et écarts types).
- Tableau 2 : Influence du mode de séchage sur les teneurs en métaux lourds. Les résultats sont indiqués en pourcentage par rapport à la méthode ayant donné les plus fortes valeurs.
- Tableau 3 : Influence du mode de minéralisation sur les teneurs en métaux lourds.
- Tableau 4 : Schéma de l'analyse de la variance hiérarchisée.
- Tableau 5 : Teneurs en plomb exprimées en $\mu\text{g/g}$ de la campagne de pré-échantillonnage.
- Tableau 6 : Teneurs en cuivre exprimées en $\mu\text{g/g}$ de la campagne de pré-échantillonnage.
- Tableau 7 : Teneurs en fer exprimées en mg/g de la campagne de pré-échantillonnage.
- Tableau 8 : Résultats de l'analyse de variance hiérarchisée pour le plomb, le cuivre et le fer.
- Tableau 9 : Description qualitative des sédiments.
- Tableau 10: Résultats de l'analyse minéralogique des sédiments.
- Tableau 11: Teneurs en carbone organique, phosphore total et azote kjeldalh des sédiments de l'étang de Thau.
- Tableau 12: Corrélations entre le carbone organique, le phosphore total et l'azote kjeldalh.
- Tableau 13: Moyenne, minimum et maximum des différents paramètres chimiques mesurés sur la fraction fine et l'échantillon total (a). Corrélation entre les teneurs en éléments métalliques de la fraction fine et de l'échantillon total (b).
- Tableau 14: Corrélation des éléments minéraux et du pourcentage de fraction fine par rapport à l'échantillon total.
- Tableau 15: Corrélation des éléments minéraux, de la matière organique, du phosphore total et de l'azote kjeldalh.
- Tableau 16: Histogrammes des valeurs propres.
- Tableau 17: Caractéristiques physiques et chimiques des différents groupes créés par la classification hiérarchique.
- Tableau 18: Comparaison des teneurs en micropolluants dans les sédiments de l'étang de Thau, de l'étang de Berre, du golfe de Fos et de la mer Méditerranée.

SELS NUTRITIFS ET MICROPOLLUANTS METALLIQUES DANS UN ECOSYSTEME LAGUNAIRE : L'ETANG DE THAU

L'étude des sels nutritifs et des micropolluants métalliques s'inscrit dans un programme pluridisciplinaire ECOTHAU qui consiste en une étude ECOlogique d'un écosystème lagunaire méditerranéen: l'étang de THAU (Hérault, France).

L'étude des sels nutritifs (ion ammonium, nitrates, phosphates) a pour objectif de mettre en évidence la distribution spatio-temporelle de la richesse nutritive de l'étang. Soixante trois stations, distantes d'un kilomètre, ont été réparties selon un plan d'échantillonnage systématique. Quatre campagnes de prélèvement ont été établies sur un cycle annuel. L'analyse des données collectées, à l'aide de méthodes de classification et d'une analyse discriminante, a mis en évidence l'existence de structures spatio-temporelles des sels nutritifs au sein de l'étang, pour chacune des périodes étudiées, permettant ainsi de définir l'emplacement et la fréquence des prélèvements en adéquation avec le comportement de la lagune. Plusieurs facteurs environnementaux sont responsables des répartitions des sels nutritifs observées. Aux apports externes issus du bassin versant par l'intermédiaire des différents cours d'eau et rejets de station d'épuration, s'ajoutent les apports internes provenant du relargage des sédiments. La consommation de la biomasse phytoplanctonique joue aussi un rôle essentiel en entraînant une disparition rapide des teneurs en composés azotés, au printemps et en été. L'azote apparaît donc comme facteur limitant la biomasse chlorophyllienne.

L'étude des micropolluants métalliques a pour objectif d'évaluer la pollution des sédiments de l'étang de Thau. Les treize éléments étudiés sont : Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn. Des analyses granulométriques et minéralogiques ont été effectuées ainsi que le dosage de la matière organique. Trente et une stations, uniformément réparties sur l'étang, ont été échantillonnées. La présence de métaux lourds dans le sédiment est fortement corrélée aux teneurs en matière organique et en particules fines du dépôt sédimentaire. Les distributions spatiales des éléments métalliques sont assujetties à la présence d'un gradient sud-nord. Le bassin nord de la lagune est très urbanisé, très industrialisé, c'est de plus une région portuaire. Les sédiments de cette zone sont riches en cadmium, cuivre, plomb et zinc.

Mots-clés : Sels nutritifs, azote, phosphore, métaux lourds, sédiment, lagune littorale, analyses multivariées.

NUTRIENTS AND METALLIC MICROPOLLUANTS IN A MEDITERRANEAN LAGOON : ETANG DE THAU.

Nutrients and heavy metals studies are part of a pluridisciplinary program ECOTHAU concerning the ECOlogical study of a mediterranean lagoon: étang de THAU (Hérault, France).

Nutrients study was undertaken to assess the geographical distribution of the nutritive richness in water. Three descriptors of nutrients in this ecosystem were studied : ammonium, nitrates, phosphates. A systematic sampling strategy was adopted: 63 sampling points described the lagoon; the distance between two contiguous sampling points was one kilometer. The data collected during one year, at four sampling periods, and analysed by classification methods and discriminant analysis, gave the spatial structure of the lagoon appropriate to any period. Knowing the spatial structure, we were able to reduce the number of sampling points and to define the sampling time frequency. The contribution of the environmental factors on the space-time distribution of nutrients was evaluated. The factors depend on the period studied, the main ones are the fresh water inflow from the leaching of the catchment area, the release of nutrients from sediment and the consumption by phytoplankton. Therefore, nitrogen appears to be the element limiting the development of phytoplankton biomass.

Heavy metals were undertaken to evaluate the metallic pollution in the sediment of the Thau lagoon. Thirteen descriptors of metallic elements were studied: Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn. We also analysed granulometric, mineralogic repartitions and organic matter distribution. Thirty one sampling points described the sediments of the lagoon. The heavy metals are highly correlated to the organic matter and the fine particules. Their spatial distribution have a south-north gradient. The north part of the lagoon is very urban, industrial with a portuary activity. Sediments in this zone contain high concentrations of cadmium, copper, lead and zinc.

Key words : Nutrients, nitrogen, phosphorus, heavy metals, sediments, coastal lagoon, multivariate analysis.