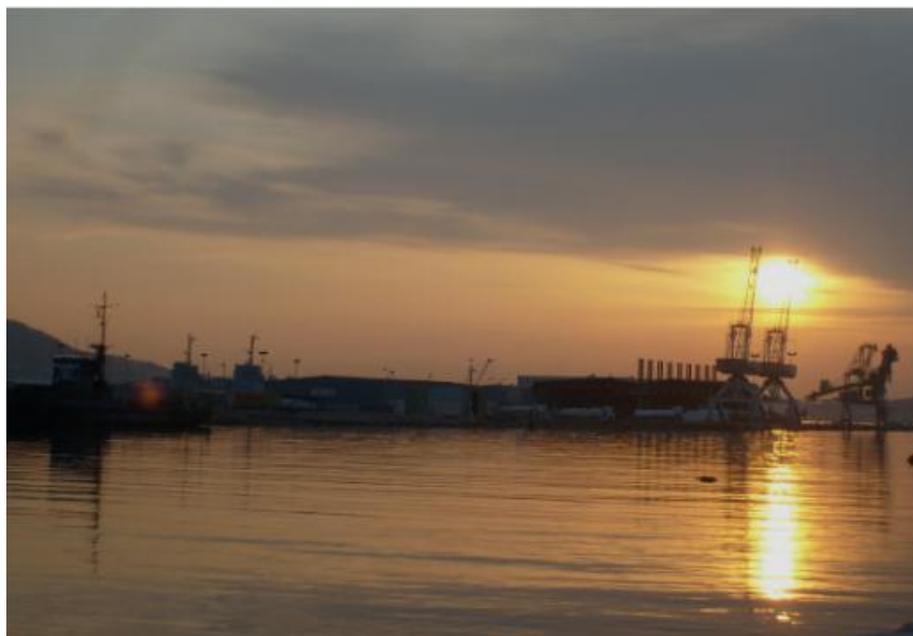


Léo Démoulin

Janvier 2014 - RST.ODE / LER-PAC / 14-10

## Cartographie de la contamination chimique des sédiments de la Rade de Toulon



*Convention Cadre Agence de l'Eau RM&C / Ifremer n° 2011-5434*



# **Cartographie de la contamination chimique des sédiments de la Rade de Toulon**



## Fiche documentaire

<b>Numéro d'identification du rapport</b> : RST.ODE/LER-PAC/14-10		<b>date de publication</b> : janv. 2014
<b>Diffusion</b> : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		<b>nombre de pages</b> : 54
<b>Validé par</b> : Bruno Andral		<b>bibliographie</b> : oui
Adresse électronique : bandral@ifremer.fr		<b>illustration(s)</b> : oui
<b>langue du rapport</b> : FR		
<b>Titre de l'article</b> Cartographie de la contamination chimique des sédiments de la Rade de Toulon		
Contrat n° <sup>o2011-5434</sup> Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
<b>Auteur principal</b> : Léo Démoulin	<b>Organisme / Direction / Service, laboratoire</b>	
Destinataire : AERM&C		
<b>Résumé</b>		
<p>La rade de Toulon est une zone semi-fermée (Nord-Ouest de la Méditerranée, France) séparée en deux parties. L'hydrodynamique dans la petite baie conduit à un temps de résidence des eaux assez long, favorisant le risque de la contamination sédimentaire, alors que la grande rade est ouverte à la mer. La cartographie des contaminants pour les sédiments de surface a révélé des valeurs très élevées, en particulier pour les parties les plus confinées de la petite rade. Ainsi, le mercure total dépasse le niveau N2 (législation française sur les sédiments marins/estuariens de dragage : 0,8 mg/kg) en plusieurs points de la rade.</p> <p>Dans le cadre de l'étude de la contamination de la baie de Toulon, l'objectif de cette étude est de mieux appréhender la mobilité du mercure et la formation du méthylmercure dans deux sites clés de la petite rade : l'un proche du port de Toulon et l'autre situé dans la baie du Lazaret, lieu d'aquaculture et de mytiliculture.</p> <p>Diverses techniques d'échantillonnage ont été déployées pour étudier l'interface eau-sédiment. A proximité de l'interface, l'eau sus-jacente au sédiment était échantillonnée par l'utilisation du SUSANE (Suprabenthic Sampler for Nearshore Environments). L'eau interstitielle du sédiment était prélevée par des dispositifs de dialyse in situ appelés « Peepers ».</p> <p>Le carbone organique dissous, le fer, le manganèse, les phosphates solubles réactifs (PSR) et les sulfates ont permis de caractériser la succession d'états d'oxydo-réduction dans les colonnes eau-sédiment étudiées.</p> <p>Le mercure total dissous (HgTD) a montré des pics (supérieurs à 25 ng/L) corrélés avec les zones de minéralisation de la matière organique, alors que les pics de méthylmercure (MeHgD, supérieurs à 8,8 ng/L) correspondent aux maximum de PSR. Les processus diagénétiques qui gouvernent ces modèles sont présentés et discutés.</p>		
<b>Mots-clés</b>		
Mercure, Méthylmercure, Interface eau-sédiment		



# sommaire

<b>Fiche documentaire .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>1. Description du site d'études .....</b>	<b>11</b>
<b>2. Résultats antérieurs .....</b>	<b>13</b>
<b>3. Matériel et méthodes .....</b>	<b>15</b>
3.1. Matériel de prélèvement.....	15
3.1.1. Peepers.....	15
3.1.2. SUSANE .....	21
3.1.3. Découpe des carottes.....	24
3.2. Analyses .....	25
3.2.1. Dans la phase solide .....	25
3.2.2. Dans la phase dissoute.....	26
<b>4. Résultats et discussions.....</b>	<b>33</b>
4.1. Station 12 : près du Port de commerce .....	33
4.1.1. Phase solide (carotte sédimentaire).....	33
4.1.2. Eau interstitielle (Peepers).....	34
4.1.3. Colonne d'eau (SUSANE).....	39
4.2. Station 15 : baie du Lazaret.....	41
4.2.1. Phase solide (carotte sédimentaire).....	41
4.2.2. Eau interstitielle (Peepers).....	42
4.2.3. Colonne d'eau (SUSANE).....	46
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>49</b>
<b>6. Bibliographie.....</b>	<b>51</b>



## Introduction

Au cours des vingt dernières années, la pollution marine en Méditerranée est devenue un enjeu environnemental de premier ordre. Prenant peu à peu conscience des risques que les contaminants chimiques peuvent engendrer sur le tourisme, la pêche et les industries littorales, les autorités françaises ont mis en place de nombreux programmes d'actions environnementales. C'est dans le cadre d'un de ces programmes, appelé « Contrat de Baie », que la rade de Toulon, située au Nord-Ouest de la Méditerranée, a récemment fait l'objet d'une étude centrée sur la contamination sédimentaire [Tessier et *al.*, 2010]. Celle-ci a révélé des teneurs en mercure élevées sur de nombreux points de la rade, bien au-dessus des seuils réglementaires fixés par la législation française en matière de dragage (0,4-0,8 mg/kg).

De hautes concentrations en mercure dans le sédiment peuvent parfois s'expliquer par des gisements de cinabre (HgS) localisés en certains points de la Méditerranée [Bernhard and Buffoni, 1982] et par une activité volcanique sous-marine et géothermique intense [Di Leonardo R. et *al.*, 2006], mais sa principale origine reste anthropique [Cossa et *al.*, 1996 ; Fitzgerald and Mason, 1997]. Il est en revanche plus difficile d'appréhender son devenir et les mécanismes à l'origine de sa diffusion vers la colonne d'eau. Les processus diagénétiques de transformation de la matière organique qui surviennent dans les premiers centimètres du sédiment peuvent donner lieu à la solubilisation puis à la remobilisation du mercure, le rendant plus accessible à la vie aquatique. De plus, lors de ces processus biogéochimiques, la spéciation du mercure peut être modifiée et favoriser la présence de formes de mercure beaucoup plus toxiques.

En effet, on sait que sous conditions anaérobiques, le mercure inorganique Hg(II) présent dans le sédiment peut être transformé en méthylmercure (MeHg), un composé hautement neurotoxique et facilement bioaccumulable par les organismes pélagiques en général et bioamplifiable dans les réseaux trophiques [Bloom, 1992 ; Mitchell et Gilmour, 2008]. Cependant, même si plusieurs auteurs ont prouvé le rôle important des bactéries sulfato-réductrices dans cette réaction de méthylation du mercure [Gilmour et *al.*, 1992 ; King et *al.*, 2000], celles-ci ne sont pas les seuls agents méthylants. Il existe de nombreux autres facteurs influençant la spéciation et la mobilité du mercure à l'interface eau-sédiment. Par exemple, la disponibilité du Hg(II) dissous pour les bactéries méthylantes, la dégradation du carbone organique ou encore l'activité de la faune benthique (bioturbation) sont des processus à ne pas négliger [Ogrinc et *al.*, 2007]. De même, le transport du MeHg formé et la sédimentation du Hg peuvent être affectés par les cycles redox du fer et du manganèse [Gagnon et *al.*, 1997 ; Bloom et *al.*, 1999] et par l'activité des bactéries déméthylantes [Marvin-DiPasquale et Oremland, 1996].

C'est dans le but de mettre en évidence certains de ces mécanismes affectant le devenir du mercure à l'interface eau-sédiment dans la rade de Toulon que cette étude a été réalisée sur deux carottes de sédiment prélevées dans le cadre de l'opération Cartochim pour effectuer des profils de mercure total (HgT) et de méthylmercure (MeHg) dans les phases dissoute et particulaire, ainsi que ceux des paramètres susceptibles de les influencer (carbone organique dissous, sulfures, sulfates, fer, manganèse et orthophosphates). Pour cela, deux techniques d'échantillonnage ont été utilisées : les « Peepers » (dialyseurs *in situ*) pour l'eau interstitielle, le « SUSANE » (échantillonneur d'interface) pour la colonne d'eau.



# 1. Description du site d'études

Située sur la côte méditerranéenne, la rade de Toulon est une rade semi-fermée séparée en deux parties inégales par une digue. On distingue :

- La petite rade, dans laquelle sont notamment situés l'arsenal militaire (dans lequel se jette Le Las, un petit fleuve côtier de 8 km), le port de commerce de Toulon, l'IFREMER et des parcs de pisciculture.
- La grande rade, dans laquelle se jette une petite rivière de 15 km de long, l'Eygoutier, après avoir traversé Toulon.

La baie de Toulon est soumise à de forts apports anthropiques, pouvant être une source éventuelle de contamination. Ils résultent de l'arsenal militaire et du port de commerce, mais aussi des ports de plaisance, des transports maritimes ainsi que des diverses industries et activités piscicoles.

La combinaison de plusieurs facteurs hydrodynamiques, en particulier dans la petite rade, a tendance à accentuer l'accumulation des contaminants chimiques dans les sédiments et la colonne d'eau. En effet, l'absence de marées et les courants globalement très faibles (de 0 à 20 cm/s en moyenne), associée au confinement de la zone littorale permettent la sédimentation (et la déposition à la surface des sédiments) de tous les apports à la mer et des polluants associés [S.I.A.T., Dossier préalable au Contrat de Baie de Toulon, 1998].

En raison de la durée relativement longue nécessaire au conditionnement des peepers, ainsi qu'au nombre d'analyses programmées sur les échantillons, l'ensemble des prélèvements (peepers, SUSANE et carottes sédimentaires) ont dû être limités à deux sites de référence sur l'ensemble de la rade de Toulon. Il s'agit des points 12 et 15, de coordonnées respectives Latitude : 43°06,56N Longitude : 005°55,63E et Latitude : 43°05,37N Longitude : 005°54,67E, représentés sur la carte Google Earth (Figure 1).

Ces deux sites ont été choisis pour leur emplacement stratégique :

- Le point 12 est situé en petite rade, en sortie du port civil de Toulon. Il s'agissait autrefois d'un lieu militaire abritant plusieurs sous-marins.
- Le point 15 est, quant à lui, localisé à l'extrémité sud-ouest de la petite rade, à l'entrée de la baie du Lazaret, où des parcs de moules ont été mis en place dès la fin du XIXe siècle.

Ces deux stations ont été réalisées dans le cadre des travaux d'Erwan Tessier, doctorant au laboratoire PROTEE, en charge du projet CARTOCHIM [Tessier et al., 2010]. Leur numérotation (12 et 15) provient d'ailleurs de cette première étude.



*Figure 1 : Carte du site d'études et des stations échantillonnées*

## 2. Résultats antérieurs

Au cours de plusieurs campagnes de prélèvements, Erwan Tessier et l'équipe PROTEE ont échantillonné une cinquantaine de points couvrant l'ensemble de la rade (petite et grande). Sur chaque point d'échantillonnage étaient prélevés des sédiments de surface (tranches 0-5cm et 5-10 cm à l'aide d'un carottier d'interface) mettant en évidence les apports récents de contaminants. Des sédiments allant jusqu'à 5m de profondeur étaient également prélevés à l'aide d'un carottier Kullenberg sur une vingtaine de points stratégiques (dont les points 12 et 15), afin de retracer la contamination historique.

Les carottes récupérées en octobre 2009 aux stations 12 et 15 ont été découpées tous les 2 cm sous azote dans une boîte à gants, afin de limiter les apports d'oxygène. Chaque tranche de 2 cm était ensuite centrifugée afin de séparer l'eau interstitielle du sédiment. L'eau interstitielle était alors filtrée à l'aide de seringues équipées de filtres en ligne en acétate de cellulose (porosité de 0,45  $\mu$ m).

Dans l'eau interstitielle, des mesures de Eh et de pH ont été effectuées à l'aide d'électrodes combinées Bioblock Scientific et d'un pH/Eh Cyberscan 310 Eutech Instruments. Le carbone organique dissous (COD) a également été dosé au moyen d'un TOC-Vcsh SHIMADZU couplé au passeur d'échantillons ASIV SHIMADZU.

Le sédiment a, quant à lui, fait l'objet de mesures de mercure total au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à vapeur froide AMA-254 (ALTEC).

Les résultats qui découlent de ces analyses donnent des indications précieuses pour la suite de notre étude :

- Les données de potentiel redox (Eh) montrent la même anoxie du milieu pour les stations 12 et 15, et ce dès les premiers centimètres. A partir de 10 cm de profondeur, les conditions deviennent très réductrices (-200 mV). En l'absence d'oxygène, certaines bactéries comme les Thiobacillus vont réduire les oxydes de fer et de manganèse contribuant ainsi à leur transformation diagénétique [Fortin et *al.* 1996]. De fait, on peut s'attendre dans cette étude à avoir des pics de concentration de Fe et Mn juste au-dessous de l'interface eau-sédiment.
- Le pH mesuré à la station 12 augmente légèrement dans le sédiment, passant de 7,7 à 7,8, avant de diminuer peu à peu à 10 cm de profondeur pour atteindre la valeur de 7,5. Cette acidification en profondeur, bien que faible, va favoriser la réduction du milieu.  
Au point 15, le pH est de l'ordre de 7,8 et reste globalement constant le long de la carotte sédimentaire.
- On observe des profils de COD assez différents entre les stations 12 et 15. Dans la baie du Lazaret, les teneurs diminuent sur les premiers centimètres, avant de croître de façon constante à partir de 10 cm de profondeur. Cette augmentation est probablement due à la minéralisation de la matière organique par les bactéries [Beck et *al.*, 2008]. Trois pics de concentrations en COD sont d'ailleurs observables, à -20, -30 et -45 cm de profondeur. Dans le port de commerce, aucun de ces pics n'est visible mais on observe également une forte augmentation en profondeur avec des concentrations en COD allant de 3,5 mg/L à 20 mg/L.

- Les concentrations en mercure total sur l'ensemble des deux carottes 12 et 15 dépassent les seuils N1 (0,4 mg/kg) et N2 (0,8 mg/kg) fixées par la France (arrêté du 14 juin 2000) pour les sédiments de dragage [Alzieu, 1999 ; Alzieu, 2003]. La contamination semble toutefois plus prononcée dans la baie du Lazaret que dans le port de commerce. Les profils des deux stations sont similaires, avec des teneurs en mercure élevées dans les premiers centimètres (6 mg/kg pour le point 12; 2,5 mg/kg pour le point 15), un pic situé à 10 cm de profondeur (12,41 mg/kg pour le point 12; 3,16 mg/kg pour le point 15) suivis d'une diminution jusqu'à des valeurs constantes et plus faibles en profondeur. Ces données de mercure, et notamment cette pollution ponctuelle située à 10 cm de profondeur, sont difficilement interprétables sans des notions de spéciation, indispensables pour comprendre la mobilité et la toxicité du polluant. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes proposés d'étudier cette problématique dans le présent rapport.

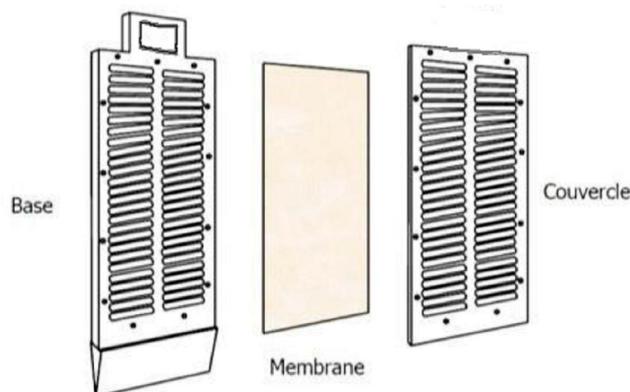
## 3. Matériel et méthodes

### 3.1. Matériel de prélèvement

#### 3.1.1. Peepers

##### A) Principe

Les Peepers utilisés à l'IFREMER sont composés de deux plaques en méthacrylate (base et couvercle), entre lesquelles une membrane en polycarbonate (0,2 micron) est posée et maintenue par une quarantaine de vis en inox. La base des Peepers



comporte deux séries de 51 logettes en parallèle, espacées verticalement de 0,9 cm et pouvant contenir chacune un volume de 5 mL. Leur partie supérieure possède une poignée pour faciliter son transport tandis que la partie inférieure est biseautée de manière à s'enfoncer dans le sédiment. Le couvercle est de dimension identique à la base et percé d'orifices correspondant aux logettes (Figure 2).

Figure 2 : Description schématique d'un Peeper

Les Peepers sont des dialyseurs in situ dont le principe est basé sur la diffusion des espèces chimiques dissoutes à travers une membrane sélective. Généralement enfouis dans le sédiment à la moitié ou aux trois quarts, ils sont laissés en état d'équilibre avec le milieu durant un minimum de trois semaines, durée recommandée par Carignan (1984). La membrane sépare l'eau interstitielle (et les espèces chimiques dissoutes présentes dans le milieu) de l'eau déionisée et désoxygénée contenue dans les logettes au départ de l'expérimentation. Après la récupération des Peepers, l'eau interstitielle est ensuite prélevée au moyen de seringues puis filtrée à l'aide d'un filtre PTFE de porosité 0,45  $\mu$ m (Millex, Millipore).

##### B) Stratégie d'échantillonnage et flaconnage associé

Avant la pose des peepers, la mise en place d'une stratégie en amont a été nécessaire concernant la répartition du volume d'échantillon nécessaire à chaque analyse et le nombre de flacons à prévoir. Elle est résumée dans la figure suivante :

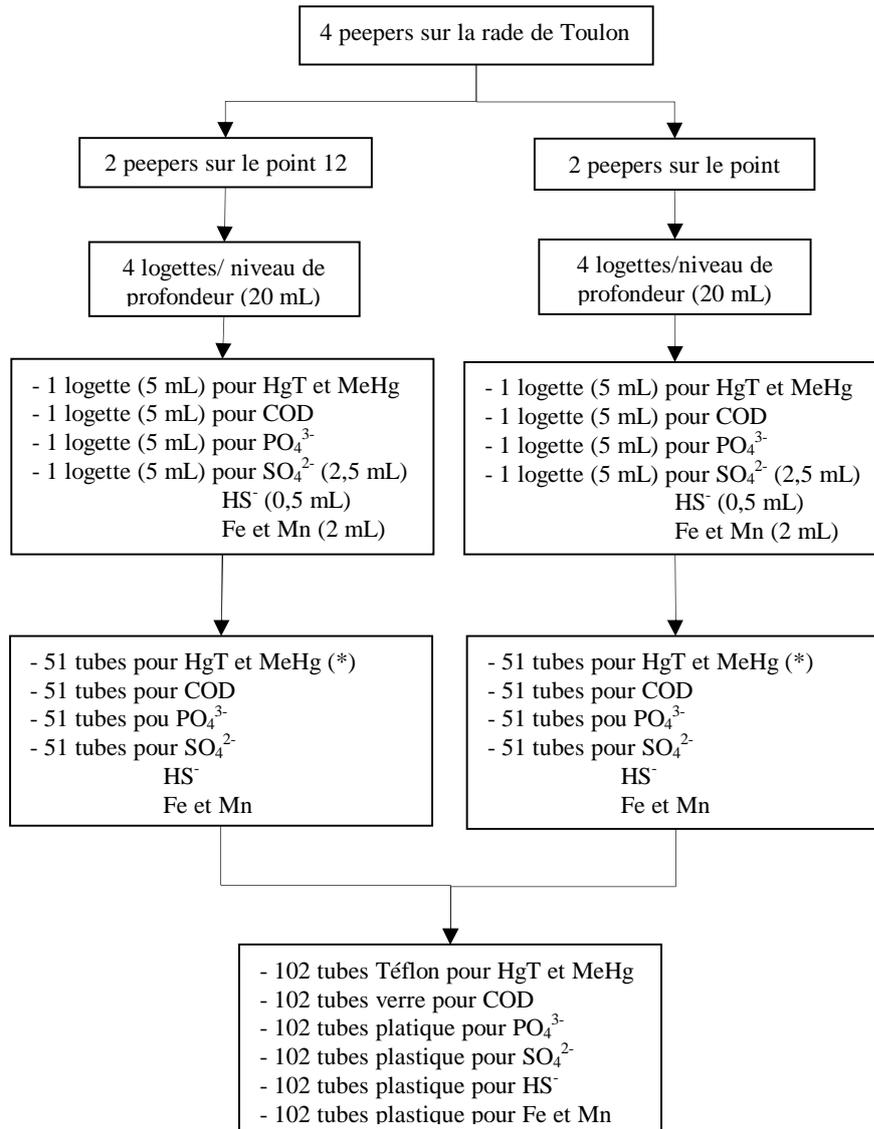


Figure 3 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage concernant les Peepers et du flaconnage associé

(\*) Pour des raisons de disponibilité des tubes en Teflon, la moitié était dédiée à l'analyse du HgT et l'autre moitié à l'analyse du MeHg, comme indiqué sur la Figure 4.

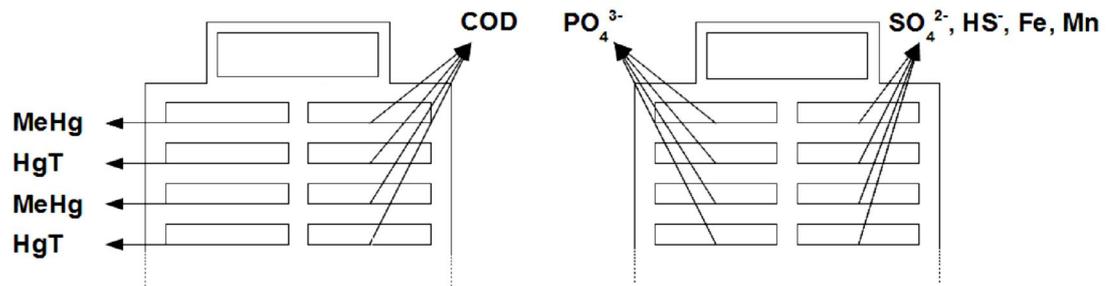


Figure 4 : Représentation schématique de l'échantillonnage associé aux quatre premières logettes des Peepers (station 12 ou 15)

Plus de 600 tubes destinés à l'eau interstitielle des Peepers ont donc été au préalable étiquetés et conditionnés comme suit :

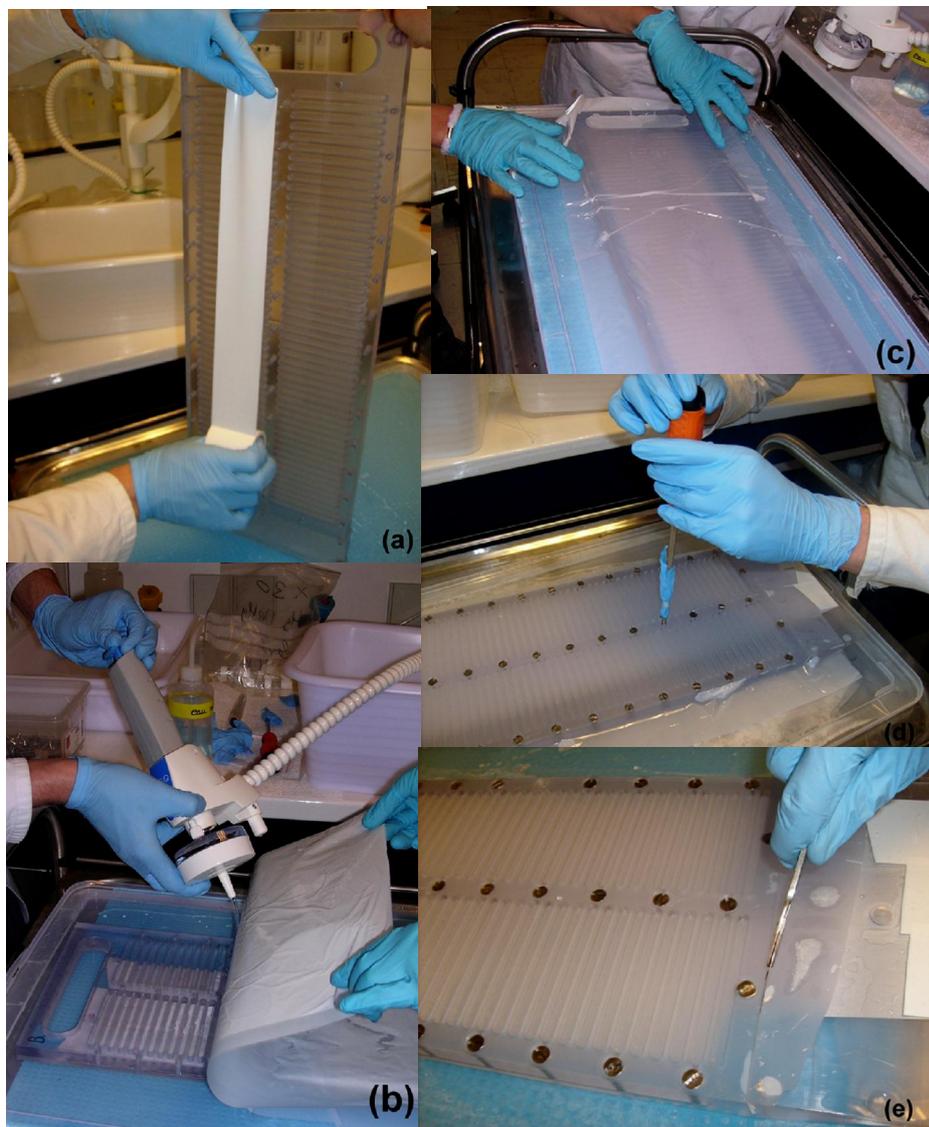
- Les tubes en Téflon de 10 mL dédiés à l'analyse du mercure total (HgT) ou du méthylmercure (MeHg) ont été immergés dans un bain d'acide chlorhydrique (HCl) à 10 % pendant 3 jours puis rincés 3 fois à l'eau mQ (eau déionisée ultrapure). Ils sont ensuite conservés remplis d'eau mQ avec 0,5 % (V/V) d'HCl suprapur.
- Les tubes en verre de 20 mL dédiés à l'analyse du carbone organique dissous (COD) ont été immergés dans un bain d'HCl à 30 % pendant 3 jours, rincés à l'eau mQ puis calcinés à 450°C pendant 4 heures dans une barquette d'aluminium afin de s'assurer de l'élimination de toute trace de carbone résiduel.
- Les tubes en plastique de 10 mL dédiés à l'analyse des orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), du fer (Fe) et du manganèse (Mn) ont été rincés à l'eau mQ puis conservés remplis d'HCl à 0,5 % (V/V).
- Les tubes en plastique de 10 mL dédiés à l'analyse des sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ont été rincés à l'eau mQ.
- Les tubes en plastique de 10 mL dédiés à l'analyse des sulfures ( $\text{HS}^-$ ) ont été rincés à l'eau mQ puis conservés avec 2 mL de réactif de piégeage à base de chlorure de zinc. Ce dernier est ajouté pour piéger les sulfures, volatiles et oxydables, au moment du prélèvement [Quentin et Pachmayr, 1961 ; Sonnenschein et Schäfer, 1953].

### C) Conditionnement

Les 4 Peepers utilisés (base et couvercle) sont immergés pendant 3 jours dans un bain d'HCl à 10 % puis mis à tremper pendant 3 autres jours dans un bain d'eau mQ. Les vis en inox sont nettoyées au détergent puis rincées à l'eau mQ. Les membranes en polycarbonate (0,2 micron) utilisées n'ont bénéficié d'aucun conditionnement particulier.

Avant la pose de la membrane, les Peepers sont rincés abondamment à l'eau mQ. Du scotch blanc PVC (5 cm de large, Leroy Merlin) est appliqué au dos sur toute la longueur [Figure 5, (a)], afin d'observer qualitativement la présence des précipités ferriques et sulfurés (coloration du scotch le cas échéant) après échantillonnage [Jezequel et *al.*, 2007].

Les logettes sont remplies à ras bord d'eau mQ puis la membrane est posée délicatement de bas en haut sur la base comportant les logettes. Afin d'éviter au maximum la formation de bulles d'air, deux opérateurs sont nécessaires à cette manipulation : l'un déroulant le filtre sur la surface du Peeper et l'autre saturant les logettes d'eau mQ à l'aide d'une pissette [Figure 5, (b)]. De légers plis peuvent parfois se former, il est donc nécessaire le cas échéant de les défaire en lissant manuellement et soigneusement la membrane [Figure 5, (c)]. Le couvercle est ensuite positionné délicatement sur la base de façon à ce que les trous destinés aux vis soient face à face. La base et le couvercle sont fixés entre eux à l'aide des vis en inox pour maintenir l'ensemble du dispositif en place [Figure 5, (d)]. Pour éviter tout risque de contamination, l'extrémité du tournevis est protégée avec un gant [Roncin, 2009]. Enfin, les morceaux de la membrane dépassant du Peeper sont découpés [Figure 5, (e)].



*Figure 5 : Conditionnement des Peepers. (a) pose du scotch blanc PVC. (b) pose de la membrane polycarbonate. (c) lissage de la membrane. (d) vissage de la base et du couvercle. (e) découpe des morceaux de membrane dépassant du Peeper*

Une désoxygénation préalable du dispositif une fois assemblé est nécessaire pour éviter la précipitation d'espèces chimiques dissoutes (Fe, Mn) en milieu anoxique qui, en contact avec l'oxygène, peuvent se retrouver sous forme solide [Mason et al., 1998]. Pour cela, les Peepers sont disposés dans une malle type Pelicase 1630, aménagée de manière à accueillir 4 d'entre eux et permettre l'évacuation de l'oxygène par atmosphère argon (Figure 6, (a) ). Des compartiments de mousse polyéthylène ont été découpés puis assemblés par des colliers Serflex en plastique pour stocker empilés les Peepers. Un robinet est installé de manière à relier la bouteille d'argon à la malle (Figure 6, (b) ). Une valve de surpression, installée d'origine au niveau de la serrure (Figure 6, (c) ), évacue le surplus gazeux.

Trois phases d'évacuation d'oxygène, de 36 heures chacune, sont réalisées, afin de renouveler 3 fois le volume de la malle (70 L). Elles sont espacées de 5 jours pour laisser le temps à l'argon de se diffuser dans les mousses et les logettes. La pression est réglée à 1 bar et le débit à 100 mL/min (Figure 6, (d) ). Pour vérifier que la malle est bien en suppression, du détergent pouvait être appliqué sur la valve afin de vérifier la formation de bulles.

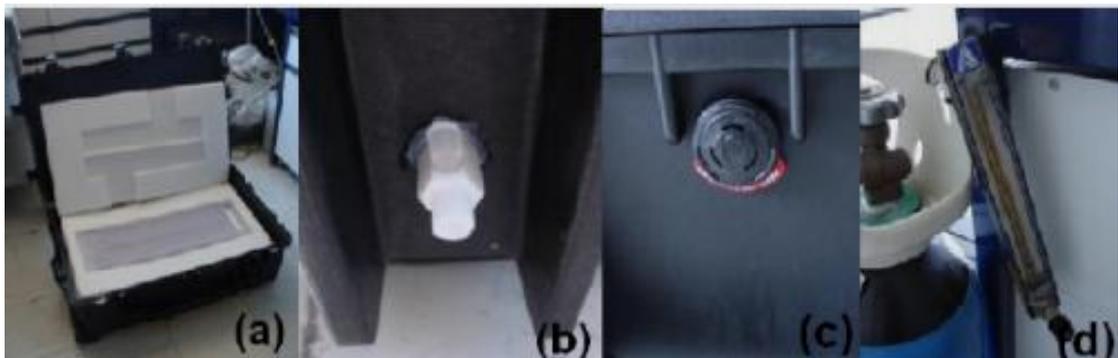


Figure 6 : Conditionnement de la malle Pelicase nécessaire au dégazage des Peepers. (a) Malle ouverte. (b) Valve d'injection de gaz inerte. (c) Valve de surpression. (d) Bouteille d'argon et débitmètre

#### D) Pose, récupération et traitement

Les missions de pose et de récupération des Peepers ont été réalisées avec le concours du LASEM, qui avait mis à notre disposition un bateau de la Marine Nationale ainsi que des plongeurs. Elles ont eu lieu respectivement le 17 mars 2010 et le 8 avril 2010. Les Peepers sont donc restés en équilibre avec le milieu pendant 21 jours. Ceux de la station 15 ont été posés et récupérés en premier.

Deux Peepers sont posés sur chacune des deux stations. Pendant le trajet entre les deux points d'échantillonnage, les deux restants sont maintenus sous atmosphère argon dans la malle.

Pour permettre aux plongeurs, limités en visibilité dans les eaux profondes, d'enfouir les Peepers à la même profondeur dans le sédiment, des repères tactiles ont été préparés. Il s'agit de 4 tiges identiques prédécoupées en mousse polystyrène, destinées à chacun des dialyseurs.

Une fois les Peepers sortis de la malle, elles sont apposées à l'aide de scotch double face au niveau de la moitié des logettes (niveau d'enfouissement désiré) le plus rapidement possible, afin d'éviter au maximum les échanges d'oxygène. Les Peepers sont ensuite donnés aux plongeurs et enfouis dans le sédiment face à face (côté logettes).

Lors de la récupération, le transport s'est fait à nouveau dans la malle sous atmosphère argon jusqu'à leur échantillonnage au laboratoire. Lorsqu'un Peeper est traité, les autres sont laissés dans la malle, où l'évacuation de l'oxygène est maintenue. Le Peeper en cours de traitement est tout d'abord rincé abondamment à l'eau mQ, afin de chasser le sédiment fixé sur les logettes. A l'aide d'une seringue, la membrane recouvrant les logettes est percée puis le contenu prélevé. Il est ensuite filtré directement (excepté pour les échantillons dédiés à l'analyse des sulfures, qui nécessitent d'agir vite pour limiter leur contact avec l'oxygène) dans le tube correspondant ( B) Stratégie d'échantillonnage et flaconnage associé) à l'aide d'un filtre PTFE de porosité 0,45  $\mu$ m (Millex, Millipore). Les échantillons sont alors traités le plus rapidement possible comme suit :

- 0,50 % (V/V) d'HCl suprapur est ajouté aux échantillons dédiés aux analyses de HgT, MeHg,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Fe et Mn. Cette précaution permet d'éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois et, dans le cas de HgT et MeHg, de conserver la distribution d'origine des espèces du mercure.
- 20 L d'azoture de sodium (azide) est ajouté aux échantillons dédiés à l'analyse de COD afin de stopper le développement de bactéries pouvant influencer sur la teneur en carbone organique.

Une attention particulière est ensuite portée au scotch appliqué sur le dos des Peepers : sa coloration permet non seulement de révéler la présence des précipités ferriques et sulfurés, mais également d'évaluer avec plus de précision le niveau où l'interface eau-sédiment se situe (Figure 7).



Figure 7 : Coloration du scotch blanc PVC pour les 4 Peepers

Pour chaque station, le Peeper 1 est dédié à l'échantillonnage du HgT/MeHg et du COD ; le Peeper 2 à l'échantillonnage des  $\text{PO}_4^{3-}$ , du Fe, du Mn, des  $\text{SO}_4^{2-}$ , et du  $\text{HS}^-$ .

### 3.1.2. SUSANE

#### A) Principe

Le SUSANE (Suprabenthic Sampler for Nearshore Environments) est un dispositif imaginé par Radford-Knoery et *al.* Il permet un échantillonnage simultané dans la colonne d'eau sur 16 échantillons de 50 mL, à différentes hauteurs et jusqu'à 180 cm au-dessus du sédiment. Il peut être déployé dans des eaux relativement peu profondes et calmes.

Il se compose d'un mât vertical repliable de 180 cm, comportant plusieurs trous situés à différentes hauteurs. Au niveau de ces trous passent les tuyaux de prélèvements en Teflon, reliés aux 16 seringues de 50 mL.

Le déclencheur de l'aspiration (de dimensions 40×40×60 cm) est composé de deux plaques. L'une d'elles est fixe et tient l'ensemble des barils des seringues. L'autre est mobile et maintient les pistons. Cette plaque provoque l'aspiration lorsqu'elle est poussée par le ressort. Les échantillons sont alors simultanément aspirés dans les seringues par le biais des tubes de prélèvement quand le ressort comprimé revient à sa position initiale.

Le ressort est comprimable par un système de cric, lors duquel le genou se bloque en position tendue. Un messenger lancé depuis le bateau et coulissant le long d'une corde jusqu'au SUSANE va déclencher le recroquevillement du genou et faire revenir le ressort en position initiale, provoquant l'aspiration simultanée des seringues (Figure 8).

Le dispositif est conçu de manière à orienter les tuyaux de prélèvement dans le sens du courant lorsqu'il est immergé. De cette façon, les prélèvements se font sans la perturbation de la colonne d'eau par le dispositif.

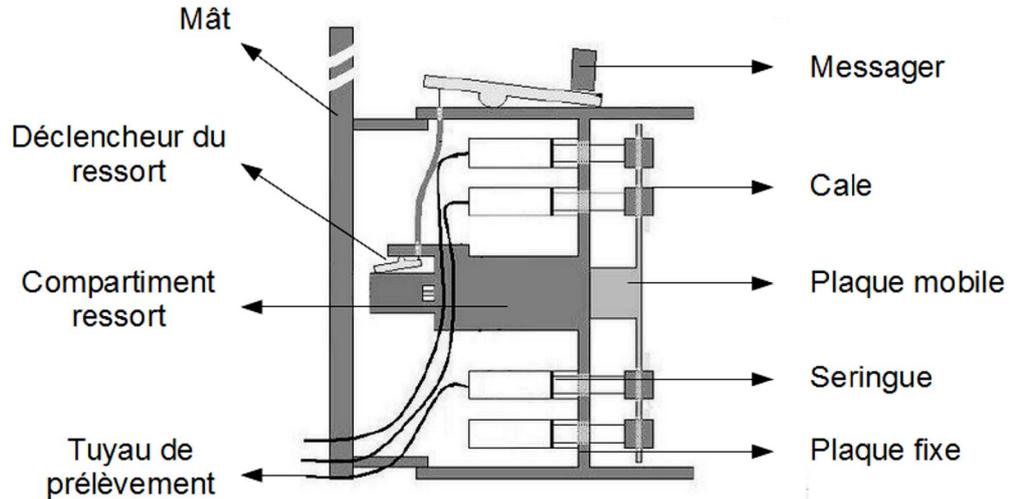


Figure 8: Représentation schématique du SUSANE [Radford-Knoery et al., (soumis)]

## B) Stratégie d'échantillonnage et flaconnage associé

Sur chaque seringue de 50 mL sont échantillonnés :

- 30 mL pour HgT et MeHg
- 5 mL pour le COD
- 5 mL pour les  $\text{PO}_4^{3-}$
- 5 mL pour les  $\text{SO}_4^{2-}$
- 0,5 mL pour les  $\text{HS}^-$
- 4,5 mL pour le Fe et Mn

Le SUSANE étant déployé pour chacune des deux stations 12 et 15, le contenu de  $2 \times 16$  seringues (positionnées sur le mât aux hauteurs 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12,5 ; 17,5 ; 25 ; 40 ; 60 ; 100 ; 150 ; 180 cm) sont échantillonnées pour les 6 mêmes analyses déjà citées pour les Peepers. 192 tubes sont donc prévus et conditionnés de la même façon que vu précédemment. A noter que le flaconnage en Teflon destiné aux analyses de HgT et MeHg était ici de plus grande contenance (30 mL).

## C) Conditionnement

Les pièces en contact avec l'échantillon (tuyaux de prélèvements et seringues) sont conditionnées.

Les seringues sont remplies à l'éthanol 30 % pendant une nuit pour éliminer les matières grasses sans abîmer les plastiques, puis rincées à l'eau mQ. Elles sont ensuite remplies d'HCl à 1% pendant une nuit, puis de nouveau rincées à l'eau mQ.

Jusqu'au déploiement du SUSANE, les seringues sont alors conservées remplies d'eau mQ tandis que les tuyaux de prélèvement sont fermés à l'aide de bouchons en Teflon puis isolés dans des poches plastique maintenues avec des Serflex.

Pour ces manipulations, il est nécessaire d'être deux opérateurs pour remplir et vider les trois seringues situées à 1 m, 1 m 50 et 1 m 80 : l'un tenant les tuyaux dans un becher pendant que l'autre tire/pousse sur les seringues.

#### D) Echantillonnage et traitement

La mission de déploiement du SUSANE a eu lieu le 13 avril 2010, sur un zodiac de l'IFREMER. Le prélèvement s'est effectué à la station 15 puis à la station 12, c'est-à-dire a priori du milieu le moins pollué au plus pollué.

Après avoir vidé l'eau mQ stockée dans les seringues, le ressort du SUSANE est comprimé grâce au système de cric et le genou bloquant le ressort est verrouillé grâce à une cale. Des cales sont mises en place au niveau des pistons des seringues permettant, lors du déclenchement du dispositif, que les pistons soient tirés par la plaque mobile.

Le SUSANE est ensuite attaché à une corde, puis mis à l'eau. Un léger temps d'attente est nécessaire, le temps que le mât s'oriente dans le sens du courant. Le dispositif est ensuite descendu lentement jusqu'au fond de l'eau à l'aide de la corde. Après avoir déclenché le ressort à l'aide du messenger coulissant sur la corde, il faut attendre une minute environ pour que les seringues se remplissent. Le SUSANE peut ensuite être remonté.

L'échantillonnage pour la station 15 s'est fait directement sur le zodiac, afin de vider les seringues en vue du second prélèvement à la station 12. Lors de ce dernier en revanche, l'eau prélevée était laissée dans les seringues et les tuyaux fermés jusqu'au traitement des échantillons au laboratoire.



(Millex, Millipore).

Figure 9 : Echantillonnage du SUSANE

Pour récupérer les échantillons, il est nécessaire de comprimer légèrement le ressort de manière à enlever les cales fixant les pistons puis de repousser les pistons de chaque seringue pour récupérer l'échantillon. À l'aide d'une seringue, chaque échantillon est récupéré (Figure 9) puis filtré directement (à l'exception des sulfates et des sulfures, nécessitant d'agir rapidement) dans le tube correspondant (« B Stratégie d'échantillonnage et flaconnage associé ») à l'aide d'un filtre PTFE de porosité 0,45  $\mu$ m

Les échantillons sont alors traités le plus rapidement possible, comme pour les Peepers.

A noter que pour les deux points, la seringue 1 (c'est-à-dire la plus proche de l'interface) n'a pas pu être échantillonnée car remplie d'une trop grande quantité de sédiment pour être filtrée.

### 3.1.3. Découpe des carottes

#### A) Principe et conditionnement

Les carottes sont prélevées directement par les plongeurs à l'aide de tubes en polyméthacrylate comportant un bouchon plastique à chacune de leurs extrémités. Une fois ouverts, les tubes sont enfoncés verticalement dans le sédiment lors du prélèvement puis maintenus à la verticale lors de leur sortie, afin d'éviter toute perturbation au sein de la carotte.

Les tubes en polyméthacrylate et la « scie plastique » utilisés pour leur découpe sont rincés à l'eau mQ.

#### B) Prélèvement et Echantillonnage



Les carottes de sédiment ont été prélevées le 17 mars 2010, jour de la pose des Peepers, par les plongeurs de la Marine Nationale. Une carotte est récupérée sur chacune des deux stations 12 et 15. Le tube utilisé pour la station 12 fait 21 cm de hauteur tandis que celui utilisé pour la station 15 en mesure 30.

Une fois de retour au laboratoire, la carotte 12 a été immédiatement échantillonnée pendant que la 15 était conservée dans une chambre froide entourée de papier aluminium jusqu'à son traitement le lendemain.

Figure 10 : Carotte de sédiment prête à être découpée

Tout d'abord, le bouchon protégeant la partie supérieure du tube est enlevé. L'eau présente à la surface de la carotte est ensuite aspirée avec une seringue. Puis, une fois le bouchon situé sur le bas du tube enlevé, des cales sont rapidement positionnées sous la carotte. Le sédiment est poussé vers le haut puis découpé tous les centimètres à l'aide d'une « scie plastique ». Le sédiment découpé est introduit dans un sac plastique polyéthylène à fermeture avant d'être lyophilisé. La « scie plastique » est, quant à elle, rincée à l'eau mQ et essuyée entre chaque tranche extraite.

On note dans la carotte sédimentaire de la station 12 une abondance de végétaux, la rendant beaucoup plus difficile à découper que celle de la station 15.

## 3.2. Analyses

### 3.2.1. Dans la phase solide

#### A) Mercure (HgTP)



Le dosage du mercure total particulaire est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS) AMA-254® construit par la firme ALTEC et disponible à l'IFREMER de La Seyne/Mer.

Figure 11 : Analyseur de mercure total particulaire AMA-254® (ALTEC)

Environ 2 à 30 mg d'échantillon de sédiment lyophilisé et broyé sont pesés ( $\pm 0,05$  mg) dans une cuvette en nickel spécialement conçue à cet effet. La masse nominale en mg est fournie au logiciel qui pilote l'appareil et effectue les calculs. La cuvette a été préalablement chauffée à 600°C à l'aide d'un bec bunsen.

Déposée sur son portoir, cette cuvette est introduite automatiquement dans le four de l'appareil par un système automatique, lors de la mise en marche de la séquence analytique.

L'appareil procède ensuite automatiquement : dans le four, l'échantillon est porté progressivement à 550°C.

Les produits de décomposition, incluant le mercure, sont entraînés par un flux d'oxygène au travers d'un tube catalytique contenant un produit solide de composition inconnue de la firme (brevet). Les oxydes de soufre et d'azote y sont piégés. Le mercure sous forme élémentaire ( $\text{Hg}_0$ ) s'en échappe pour atteindre le piège doré sur lequel il s'amalgame. Les autres gaz entraînés par le flux d'oxygène sont expulsés de l'appareil après passage sur une cartouche de charbon activé. Le piège et la cellule de mesure sont maintenus à 120°C pour éviter une éventuelle condensation du mercure ou de la vapeur d'eau. Le mercure amalgamé est ensuite libéré par brusque chauffage du piège doré jusqu'à 550°C : la vapeur de  $\text{Hg}_0$  ainsi libérée est entraînée par le flux d'oxygène vers les cellules d'absorption atomique pour y être quantifiée à une longueur d'onde de 254 nm.

Il est absolument nécessaire que tout le matériel métallique utilisé durant les analyses (cuvettes en nickel, pinces permettant la saisie des cuvettes, etc.) soit calciné à 550°C immédiatement avant usage afin de minimiser les sources de contamination.

Au cours des analyses, l'ordinateur calcule les quantités de mercure présentes dans l'échantillon à partir des absorbances, en se rapportant à la courbe d'étalonnage. Les

résultats sont donnés en absorbance, en quantité (ng) et en concentration de mercure par unité de masse d'échantillon (mg/kg). Bien que le logiciel procède à une correction de linéarité, on s'efforce de choisir les masses d'échantillons permettant de travailler dans la zone de linéarité. L'absorbance du blanc (réponse de l'appareil avec une cuvette de Ni vide) est retranchée automatiquement.

### **B) Méthylmercure (MeHgP)**

Le dosage du méthylmercure particulaire a été réalisé à l'IFREMER de Nantes. Une dilution isotopique par ajout de MM202Hg (isotope du méthylmercure) est effectuée, suivie d'une lixiviation d'acide nitrique à 6 mol/L. La séparation se fait après centrifugation tandis que la phase aqueuse est extraite par 1 mL de toluène. Après transfert d'un aliquote de phase organique sur un tampon pH=4, et propylation, l'analyse est réalisée au moyen d'une chromatographie gazeuse à spectroscopie de masse couplée à un plasma induit (GC ICP-MS).

## **3.2.2. Dans la phase dissoute**

### **A) Carbone organique Dissous (COD)**

Le carbone organique dissous représente les acides humiques, les acides fulviques, et quelques autres composés comme les glucides, les acides aminés ou les protéines. Pour la mesure du carbone organique dissous (échantillons liquides), l'appareillage utilisé est un TOCVcsh SHIMADZU® (Figure 12) couplé au passeur d'échantillons ASI-V SHIMADZU® (disponible au laboratoire PROTEE de l'université du Sud Toulon Var).



Figure 12 : Analyseur de carbone TOC-Vcsh SHIMADZU®

Pour arriver à un volume de 11 mL nécessaire à l'analyse, les échantillons sont dilués en rajoutant environ 7 mL d'eau mQ. Les tubes sont positionnés dans le passeur d'échantillons en intercalant des tubes d'eau distillée (utilisés comme « blancs ») en début, en fin, et tous les cinq échantillons.

Le principe de fonctionnement est le suivant : 10 L d'acide chlorhydrique sont ajoutés dans chaque tube et un bullage à l'oxygène est effectué pendant 10 minutes, afin d'éliminer le carbone inorganique en formant du CO<sub>2</sub>. Pour la mesure proprement dite, 100 L d'échantillon sont prélevés et introduits dans le tube à combustion (chauffé à 680 °C) contenant un catalyseur au platine. Le carbone contenu dans l'échantillon est ainsi décomposé en CO<sub>2</sub>. Ce CO<sub>2</sub> formé est entraîné par le gaz vecteur (O<sub>2</sub>), asséché dans un déshumidificateur (effet Pelletier), avant de passer au travers d'un piège à halogène. Il arrive ensuite dans une cellule à détection infrarouge où il est mesuré par spectrophotométrie infrarouge.

Une gamme étalon est préparée à partir de dilutions successives d'une solution mère d'hydrogénéphthalate de potassium à 1000 mgC/L : 0,5 mgC/L ; 1 mgC/L ; 2,5 mgC/L ; 5 mgC/L ; 10 mgC/L ; 25 mgC/L ; 50 mgC/L.

Lors de la mesure, quatre injections sont réalisées. Si la déviation standard (écart-type) est inférieure à 5 %, la valeur de carbone est la moyenne sur ces quatre injections. Sinon, des injections supplémentaires sont réalisées pour obtenir une déviation standard acceptable.

La donnée obtenue est l'aire du pic généré par spectrophotométrie. Elle est proportionnelle au carbone contenu dans l'échantillon ce qui signifie que la concentration peut être calculée par comparaison avec celles des solutions étalon. Pour déterminer la valeur du carbone organique dissous, j'ai donc tout d'abord tracé la courbe d'étalonnage. Puis, d'après l'équation d'une droite [ $y = \text{pente} \cdot x + \text{ordonnée à l'origine}$ ], j'ai soustrait l'aire du pic à l'ordonnée à l'origine avant de la diviser par la pente. Le facteur de dilution était alors pris en compte pour obtenir la valeur d'origine de chaque échantillon.

Ce traitement des aires de pics pour obtenir les concentrations des échantillons mesurés est également appliqué aux analyses décrites ci-dessous.

## **B) Orthophosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)**

Le dosage des orthophosphates est réalisé dans un laboratoire privé (Rouen). L'appareil de mesure utilisé est un spectromètre de masse couplé à un plasma induit (ICP-MS).

N'ayant pas expérimenté cette technique au cours de cette étude, cette partie ne sera pas développée plus en détail ici.

## **C) Fer et manganèse (Fe et Mn)**

Le dosage du fer et du manganèse est réalisé au CEREGE (Aix-en-Provence) par un spectromètre d'absorption atomique couplé à un plasma induit (ICP-AES).



Figure 13 : ICP-AES pour l'analyse du fer et du manganèse

Une gamme étalon est préparée à partir de dilutions successives d'une solution mère à base de fer et de manganèse à 12 500 g/L : 31 g/L ; 63 g/L ; 125 g/L ; 250 g/L.

Le principe de fonctionnement est le suivant : le plasma est généré dans une torche qui comporte trois tubes en quartz coaxiaux. Une bobine d'induction dans le haut de la torche est parcourue par un courant alternatif à haute fréquence (entre 5 et 100 MHz). Un flux d'argon tangentiel (tube externe) va permettre d'isoler, de refroidir la région proche des bobines et de donner la forme au plasma. Le gaz plasmagène est introduit dans le tube intermédiaire ce qui permet d'éviter tout contact proche de la bobine. L'ionisation de ce gaz est amorcée par une décharge électrique dans le bas de la torche. Les ions créés interagissent ensuite avec le champ magnétique (trajectoire circulaire) au niveau de la bobine d'induction, ce qui crée des chocs, augmente la température (effet Joule), et maintient l'état de plasma (ionisation).

L'échantillon préalablement nébulisé est introduit au centre du plasma. La température extrêmement élevée permet dans un premier temps la désolvation, puis la volatilisation et l'atomisation des espèces. De plus, la température atteinte permet l'ionisation de la plupart des atomes par chocs avec l'argon (Ar ou Ar<sup>+</sup>) ou des électrons. On observe ensuite la désexcitation des ions ou atomes par émission de fluorescence. Les raies d'émission de Fe et de Mn sont mesurées simultanément : il s'agit d'une analyse multi-élémentaire.

#### D) Sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Le dosage des sulfates est réalisé au laboratoire PROTEE de l'Université du Sud Toulon Var. La technique d'analyse employée est la chromatographie ionique.



Figure 14 : Chromatographie ionique pour l'analyse des sulfates

Pour cette analyse, les échantillons sont dilués 200 fois pour ne pas saturer la colonne, notamment à cause des chlorures  $\text{Cl}^-$ . En effet, dans l'eau de mer, la concentration en  $\text{Cl}^-$  est d'environ 19 g/L et celle des  $\text{SO}_4^{2-}$  d'environ 2,6 g/L. Comme la chromatographie ionique est calibrée jusqu'à environ 100 mg/L pour les  $\text{SO}_4^{2-}$ , une dilution par 200 permet d'être dans la gamme des sulfates (13 mg/L).

Le principe de fonctionnement est le suivant : un échantillon est tout d'abord injecté dans une colonne analytique à résines échangeuses d'ions à base de polymère (phase stationnaire).

Un flux d'éluant (phase mobile) permet la migration des espèces ioniques présentes en fonction de leur taille, leur charge, leur polarité et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

L'identification de l'espèce ionique est assurée par la comparaison des temps de rétention des différents pics observés avec ceux des standards. L'aire des pics permet une détermination quantitative. Le chromatographe utilisé est un Dionex DX-120 équipé d'une colonne cationique.

Après analyse, les valeurs obtenues semblent extrêmement élevées par rapport aux données habituellement observées dans la littérature. Surtout, elles indiquent la présence de sulfates au-delà de 10 cm de profondeur sous l'interface eau-sédiment, ce qui semble difficilement probable. Ce biais dans les valeurs peut être spécifique à la chromatographie ionique : en effet, l'analyse des  $\text{SO}_4^{2-}$  en eau de mer est généralement réalisée par une précipitation au  $\text{Ba}^{2+}$  suivie d'une mesure colorimétrique. Cette technique n'était cependant pas disponible au laboratoire.

Malgré ce biais, le profil général des teneurs en sulfates en profondeur semble cohérent : il sera donc représenté en unités arbitraires (U.A.) dans la partie IV. Résultats et Discussions de ce rapport.

### E) Sulfures (HS<sup>-</sup>)

Le dosage des sulfures est réalisé au CEREGE (Aix-en-Provence) par analyse colorimétrique au moyen d'un spectrophotomètre. Le protocole utilisé a été suggéré par Sylvain Rigaud (doctorant au CEREGE) et provient de [Sonnenschein et *al.*, 1953 ; Quentin et *al.*, 1961].



Figure 15 : Spectrophotomètre pour l'analyse des sulfures

Une gamme étalon est préparée à partir de dilutions successives d'une solution mère de sulfure de sodium nonahydraté ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) à 3000 mol/L : 10 mol/L ; 25 mol/L ; 50 mol/L ; 100 mol/L ; 250 mol/L ; 500 mol/L ; 1000 mol/L.

Après analyse, l'ensemble des valeurs obtenues sont inférieures à la limite de détection, c'est-à-dire  $< 10$  mol/L. Ce résultat est surprenant dans la mesure où le scotch fixé au dos des Peepers a révélé qualitativement la présence des précipités sulfurés en dessous de l'interface eau-sédiment. L'explication la plus probable est l'oxydation des précipités sulfurés durant la conservation des échantillons. L'utilisation du réactif de piégeage à base de chlorure de zinc avait pour but d'empêcher cette oxydation. Cependant, la durée d'efficacité de ce réactif n'est pas connue. Or, pour des raisons liées à la disponibilité du spectrophotomètre du CEREGE, l'analyse n'a pu être effectuée qu'une semaine après la mission de prélèvement. Les échantillons hermétiquement fermés ont été conservés au congélateur, mais il est possible que des transferts d'oxygène aient eu lieu durant cette période. Je n'ai donc pas pu déterminer quantitativement la concentration en  $\text{HS}^-$  de mes échantillons.

### F) Mercure (HgTD)

Le dosage du mercure total dissous est réalisé à l'IFREMER de La Seyne/Mer à l'aide d'un spectromètre de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS) Mercur® construit par Analytik Jena AG.

Les échantillons sont dilués au moins 4 fois, de façon à atteindre le volume de 20 mL nécessaire à l'analyse. La gamme étalon utilisée (à base de mercure) est la suivante : 2 ng/L ; 5 ng/L ; 10 ng/L.



Figure 16 : CVAFS pour l'analyse du mercure total dissous

Le principe de fonctionnement est le suivant : l'échantillon est aspiré par une pompe péristaltique à une voie tandis que l'acide chlorhydrique et l'agent réducteur (dichlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$ ) sont aspirés par une pompe péristaltique à quatre voies. Échantillon et agent réducteur se rejoignent dans le réacteur, où l'échantillon est réduit et le mercure atomique relâché. Le produit de la réaction est ensuite transporté par un flux de gaz inerte vers le séparateur gaz-liquide. Dans ce séparateur, la phase gazeuse (vapeur de mercure et gaz inerte) et la phase liquide sont séparées. Le gaz séparé est envoyé vers un collecteur en or pour enrichissement, puis vers la cellule de fluorescence pour être mesuré, les atomes de mercure absorbant la radiation d'excitation à la longueur d'onde de 254 nm émise par la lampe mercure.

### G) Méthylmercure (MeHgD)

Le dosage du méthylmercure dissous est réalisé à l'IFREMER de Nantes. Une génération d'hydrures est effectuée, suivie après piégeage d'une spectroscopie atomique de fluorescence à vapeur froide (CVAFS) [Cossa et al., 2009].

N'ayant pas expérimenté cette technique au cours de cette étude, cette partie ne sera pas développée plus en détail ici.



## 4. Résultats et discussions

### 4.1. Station 12 : près du Port de commerce

#### 4.1.1. Phase solide (carotte sédimentaire)

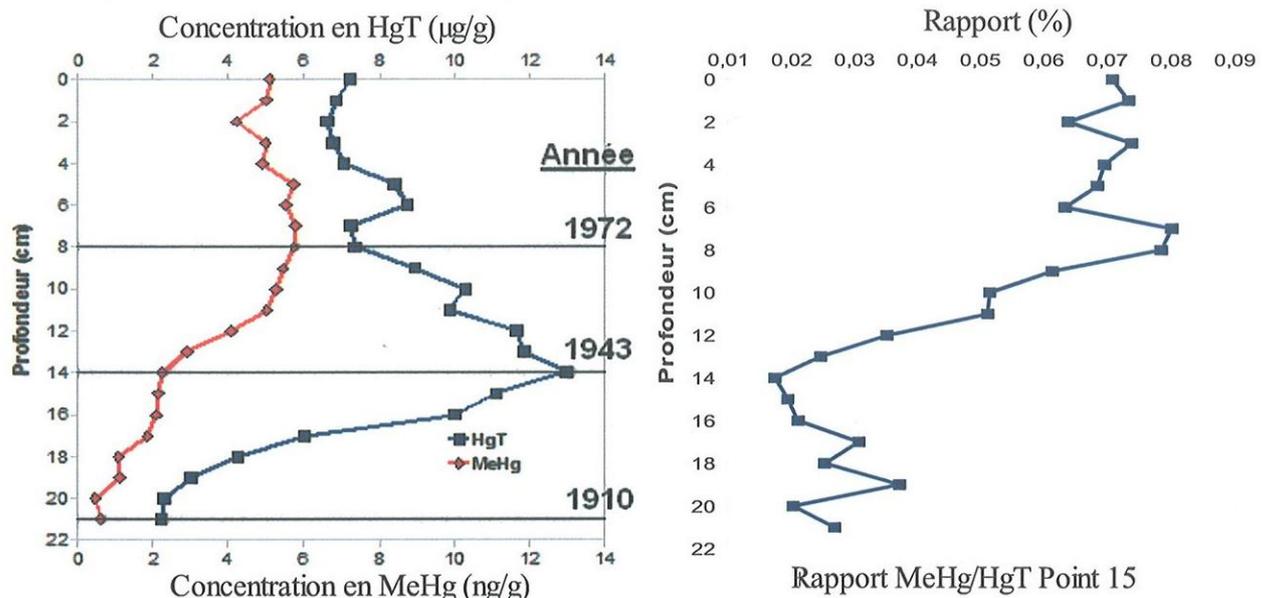


Figure 17 : Profil vertical du HgT et du MeHg dans la phase solide à la station 12 et rapport MeHg/HgT en pourcentage

On observe des concentrations de HgT qui varient de 7,2 g/g à l'interface eau-sédiment jusqu'à 2,2 g/g à 21 cm de profondeur, en passant par un pic commençant vers -4 cm et atteignant son maximum (13 g/g) aux alentours de -14 cm.

Les teneurs en MeHg diminuent de 5,1 ng/g dans le sédiment de surface jusqu'à 0,6 ng/g à 21 cm de profondeur. Un pic de concentration est également visible à partir de -4 cm et atteignant son maximum vers -7 cm (5,8 ng/g).

Le rapport MeHg/HgT d'une valeur de 0,07 % à l'interface eau-sédiment (IES), diminue de -7 cm à -14 cm pour atteindre 0,02 %.

En premier lieu, il est intéressant de noter que les teneurs en mercure total sont comparables à celles trouvées sur une autre carotte prélevée dans le même secteur par Erwan Tessier (2010). Les niveaux de concentration sont, dans les 14 premiers cm, plus de cent fois supérieurs aux concentrations de l'écorce terrestre [Fitzgerald et Lamborg, 2007]. Les travaux récents des chercheurs de l'IRSN nous ont permis de connaître le taux de sédimentation dans la baie du Lazaret. Il s'élève à 0,21 +/- 0,05 cm/an, ce qui signifie que le pic de concentration en HgT observé provient d'un maximum de pollution s'étant produit il y a environ 67 ans, en 1943. Même en

profondeur (> 20 cm), les concentrations témoignent d'une contamination marquée, observée en 1910 (2,2 g/g à -21 cm, c'est-à-dire une valeur presque trois fois plus élevée que le niveau N2 fixé par la législation française en matière de dragage).

On constate que le pic de concentration en HgT observé précédemment correspond à une diminution constante de MeHg (5,8 à 0,6 ng/g).

#### 4.1.2. Eau interstitielle (Peepers)

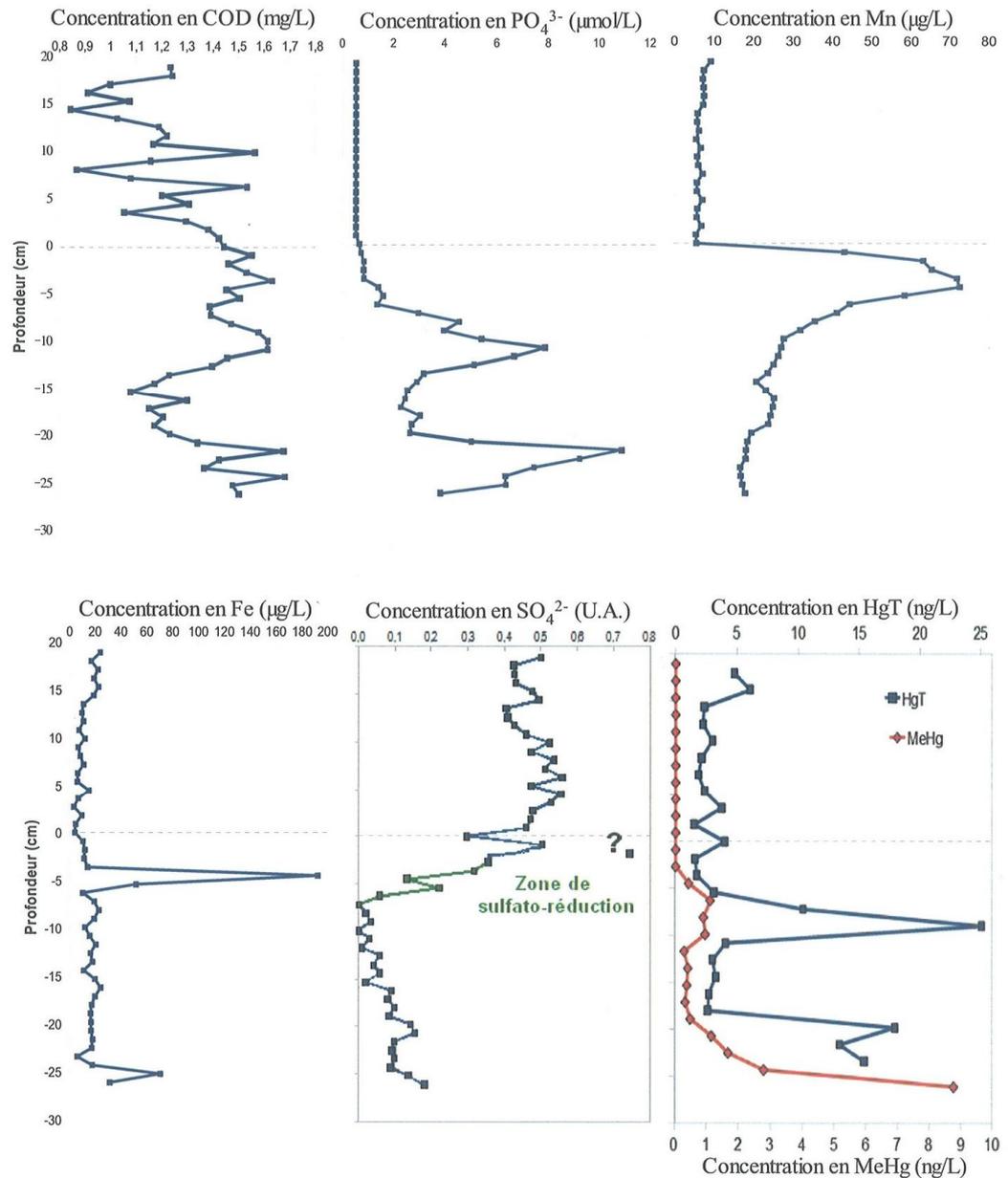


Figure 18 : Profils verticaux des espèces COD,  $PO_4^{3-}$ , Fe, Mn,  $SO_4^{2-}$ , HgT et MeHg dans l'eau interstitielle des Peepers à la station 12

La ligne pointillée indique l'interface eau-sédiment. Le point aberrant marqué d'un point d'interrogation, n'a pas été pris en compte dans le profil des sulfates.

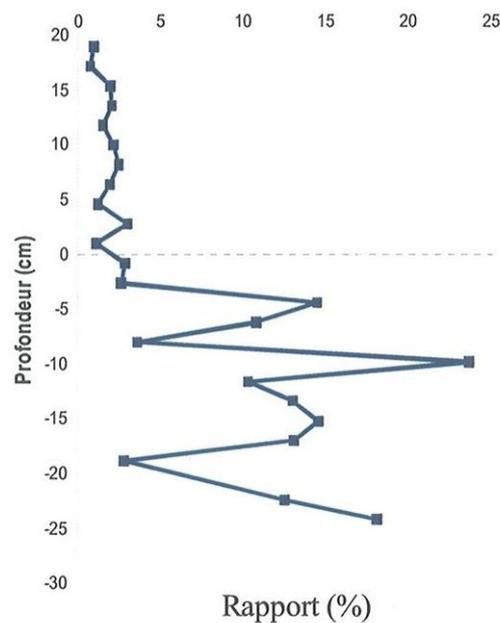


Figure 19 : Profil du rapport MeHg/HgT en pourcentage dans l'eau interstitielle des Peepers à la station 12

Les analyses des HgT et de MeHg s'étant réalisées toutes les deux logettes de façon intercalées, la Figure 19 n'établit qu'un rapport approximatif du MeHg en fonction du HgT.

Les concentrations en COD varient de 0,8 à 1,7 mg/L, une échelle de concentrations habituelle en milieu marin côtier.

Dans les eaux surnageantes, les variations sont amples et irrégulières.

Dans les eaux interstitielles, elles sont relativement « lissées » avec de fortes concentrations sous l'interface, et trois zones d'augmentation autour de -4cm, -10 cm et -23 cm.

Ces pics de concentration en COD témoignent vraisemblablement de la présence de zones de minéralisation plus intenses de la matière organique (MO). Ils suggèrent la présence de bactéries qui, à travers une succession de réactions d'oxydo-réduction, minéralisent la MO dans les sédiments. Le profil d'orthophosphates permet de vérifier cette hypothèse.

En effet, dans le profil des eaux interstitielles des orthophosphates, on retrouve deux des trois pics de concentration précédemment observés pour le COD. On remarque également de faibles concentrations dans les eaux surnageantes.

Les résultats des dosages de Mn dissous montrent sous l'IES une augmentation forte et soudaine des concentrations traduisant l'oxydation anaérobie de la MO. A ce pic de concentration situé à -4,5 cm succède celui du fer dissous, qui s'accroît tout aussi brusquement, qui postule qu'il s'agit en phase dissoute de FeII et MnII. A noter que des « seconds pics » de concentration en Fe et Mn, de plus faibles amplitudes, sont observables plus en profondeur, respectivement vers -25 cm et entre -14 et -20 cm.

Le profil de sulfates montre deux zones distinctes. Dans la première, localisée dans la colonne d'eau (eau épibenthique), les concentrations varient autour de 0,4-0,5 mg/L ; dans la seconde, située dans les eaux interstitielles entre -7 et -26 cm, les concentrations sont proches de zéro. Entre les deux se situe une zone de transition qui correspond à la zone de réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices.

Le ruban révélateur de la présence de sulfures [Jezequel et *al.*, 2007] appliqué au dos des Peepers indique la présence de soufre réduit dès l'interface eau-sédiment, avec une coloration plus prononcée à partir de 8 cm de profondeur (Figure 7).

En résumé, le contexte diagénétique de la colonne sédimentaire à la station 12 est typique d'un milieu qui est immédiatement anaérobie sous l'UES. Il présente une zone sub-oxygène (anaérobiose non anoxique) entre l'UES et -5 cm, avec une ferri-réduction forte entre -3,6 et -6,3 cm. La zone de sulfato-réduction est, quant à elle, maximale entre -1,8 et -7,2 cm. En dessous, on a affaire à un milieu anoxique.

Une caractéristique importante de la colonne sédimentaire étudiée est la présence de pics de concentration en orthophosphates en milieu anoxique. Les  $\text{PO}_4^{3-}$  sont principalement relargués dans les eaux interstitielles pendant la dégradation de la MO et/ou de façon concomitante avec la réduction du fer [Hensen et *al.*, 2003]. Le phosphate n'étant pas utilisable par les bactéries comme accepteur d'électron dans les conditions environnementales, le seul processus permettant sa consommation est la formation de biomasse et l'adsorption ou co-précipitation sur les particules minérales [Hensen et *al.*, 2003].

Dans le cas présent, compte tenu de la distribution du FeII, il est peu probable que la sorption sur les phases solides de Fe conditionne la distribution du  $\text{PO}_4^{3-}$ . Alternativement, la présence de fortes concentrations en phosphates en milieu anoxique témoigne de la dégradation de certains composés organiques, l'acétate par exemple [Schulz et Zabel, 2005]. D'après ces auteurs, l'énergie pour le stockage de l'acétate est prise par la dégradation des polyphosphates qui s'accompagne d'une libération de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Cette situation est, selon les mêmes auteurs, typique des milieux eutrophisés.

Ceci n'explique cependant pas la double structure (deux pics de concentration pour  $\text{PO}_4^{3-}$ , Fe et Mn). On peut émettre l'hypothèse d'une double structure de réactions d'oxydo-réduction, qui serait cohérente avec le schéma de Froelich et *al.* (1979). Une arrivée massive de sédiments, couvrant une première interface, pourrait être à l'origine de cette double structure.

Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette double structure qui traduit soit une arrivée massive de sédiments, soit une injection d'oxygène en profondeur.

La présence de vers benthiques qui pompent de l'eau sus-jacente (oxygénée) peut ré-oxygéner une couche profonde; cependant, nous n'avons pas fait ce type d'observation pouvant étayer cette hypothèse. La rade de Toulon étant soumise à de fréquents coups de Mistral, il est également possible que cette double structure soit due à une tempête ayant eu lieu dans la période d'enfouissement des Peepers. Enfin, les ferries (bateaux reliant le port de Toulon à la Corse), dont la mise en marche s'effectue non loin de la station 12, pourraient également en être la cause. En

remettant en suspension une grande quantité de sédiments par le mouvement de leurs hélices, ils pourraient relancer les processus de Froelich et *al.* (1979).

Un phénomène d'arrivée massive de sédiments, à plus grande échelle, a déjà été observé dans le Fjord Saguenay (Québec, Canada) [Deflandre et *al.*, 2002]. En effet, cet événement a complètement modifié le mode de distribution du Fe et du Mn : la plupart du MnII a migré vers la nouvelle interface eau-sédiment, où une riche couche en Mn a été formée, tandis qu'une grande partie des FeII a précipité sous forme de sulfures et est resté piégée non loin de l'ancienne interface.

Les teneurs en HgT dissous dans les eaux interstitielles de la carotte de la station 12 de la rade de Toulon varient de 1,5 à 25,1 ng/L. Les concentrations en MeHg, quant à elles, évoluent d'une valeur inférieure à la limite de détection (0,05 ng/L) à 8,8 ng/L. En comparaison avec les travaux effectués sur la baie de Chesapeake [Hollweg et *al.*, 2009], ces valeurs sont 1000 fois plus élevées. Elles sont en revanche du même ordre de grandeur que les teneurs observables dans le lagon de Grado (Mer Adriatique du Nord, Italie) [Covelli et *al.*, 2008]. Par rapport à ces mêmes travaux, le rapport MeHg/HgT à la station 12, qui varie ici de 2% (à l'IES) à 18% (à -24 cm), avec un pic de concentration à 24% vers -10 cm (Figure 19), semble toutefois plus important.

Les profils HgT et MeHg montrent tous deux deux augmentations, l'une entre -5 et -10 cm, l'autre aux alentours de -20 cm. Entre -5 et -10 cm, les deux pics de concentration sont quasi concomitants, alors que vers -20 cm, le pic de MeHg est légèrement décalé (plus bas). A -10 cm de profondeur, le HgT et le MeHg atteignent des concentrations respectives de 25,1 et 1 ng/L, tandis qu'à -23 cm de profondeur, les teneurs s'élèvent respectivement à 17,9 et 8,8 ng/L.

Selon le schéma de Froelich et *al.* (1979), le premier pic de concentration en HgT semble correspondre à la zone sub-oxique, le second à la zone anoxique, puisque situés en dessous de la zone de réduction des oxydes de manganèse. Ils sont concomitants avec la double libération de  $\text{PO}_4^{3-}$  et les deux maximums de COD observés. Ils témoignent de la libération du Hg associé à la MO lors de sa dégradation, tel que proposée dans la littérature [Gobeil et Cossa, 1993].

Les pics de concentration en MeHg, quant à eux, résultent de la libération du MeHg, présent dans la matière organique et/ou de la méthylation du Hg inorganique libéré dans les eaux interstitielles.

En phase solide, le rapport MeHg/HgT, indicateur de méthylation in situ [Benoit et *al.* 2009], montre un enrichissement dans les 8 premiers cm sous l'IES avec une augmentation aux alentours de -7 cm (Figure 17), structure qui suggère une méthylation nette positive à ce niveau. Cette dernière correspond à la zone de réduction des sulfates et montre le rôle des bactéries sulfato-réductrices dans la méthylation du Hg [Benoit et *al.* 2002]. Le maximum de MeHg plus en profondeur pourrait également être dû au rôle méthylophore des bactéries sulfato-réductrices ou des bactéries ferri-réductrices [Benoit et *al.*, 2009 ; Fleming et *al.*, 2008].

En phase dissoute, les rapports élevés de MeHg/HgT illustrent la plus grande solubilité du MeHg par rapport aux espèces présentes dans le HgT. Ils indiquent aussi que la seule dégradation de la MO ne peut rendre compte de la quantité de MeHg libérée dans les eaux interstitielles ; en effet, le rapport en phase solide ne dépasse pas 0,1 % (Figure 17) alors qu'il est toujours supérieur à 1 % dans les eaux interstitielles (Figure 19). Les plus fortes proportions de MeHg dans les eaux interstitielles atteignent jusqu'à 24 % alors qu'elles ne dépassent pas 3 % dans l'eau surnageante (Figure 19).

Ces éléments renforcent l'hypothèse d'une méthylation du Hg dans les eaux interstitielles. Cependant, le profil de MeHg obtenu en phase dissoute ne montre pas une augmentation de concentration de part et d'autre de l'IES. Ainsi un flux diffusif conséquent de la couche sédimentaire vers la colonne d'eau n'est pas qualitativement avéré. Toutefois, l'enrichissement en MeHg plus en profondeur dans les eaux interstitielles montre qu'en cas de remise en suspension du sédiment par les vagues ou les tempêtes, des quantités non négligeables de MeHg pourraient être introduites dans la colonne d'eau et venir contaminer directement le biota.

L'examen de la couche épibenthique (couche située dans les premiers centimètres au-dessus de l'interface eau-sédiment) au moyen du préleveur SUSANE, qui est abordé ci-dessous, peut permettre une meilleure évaluation du flux diffusif.

### 4.1.3. Colonne d'eau (SUSANE)

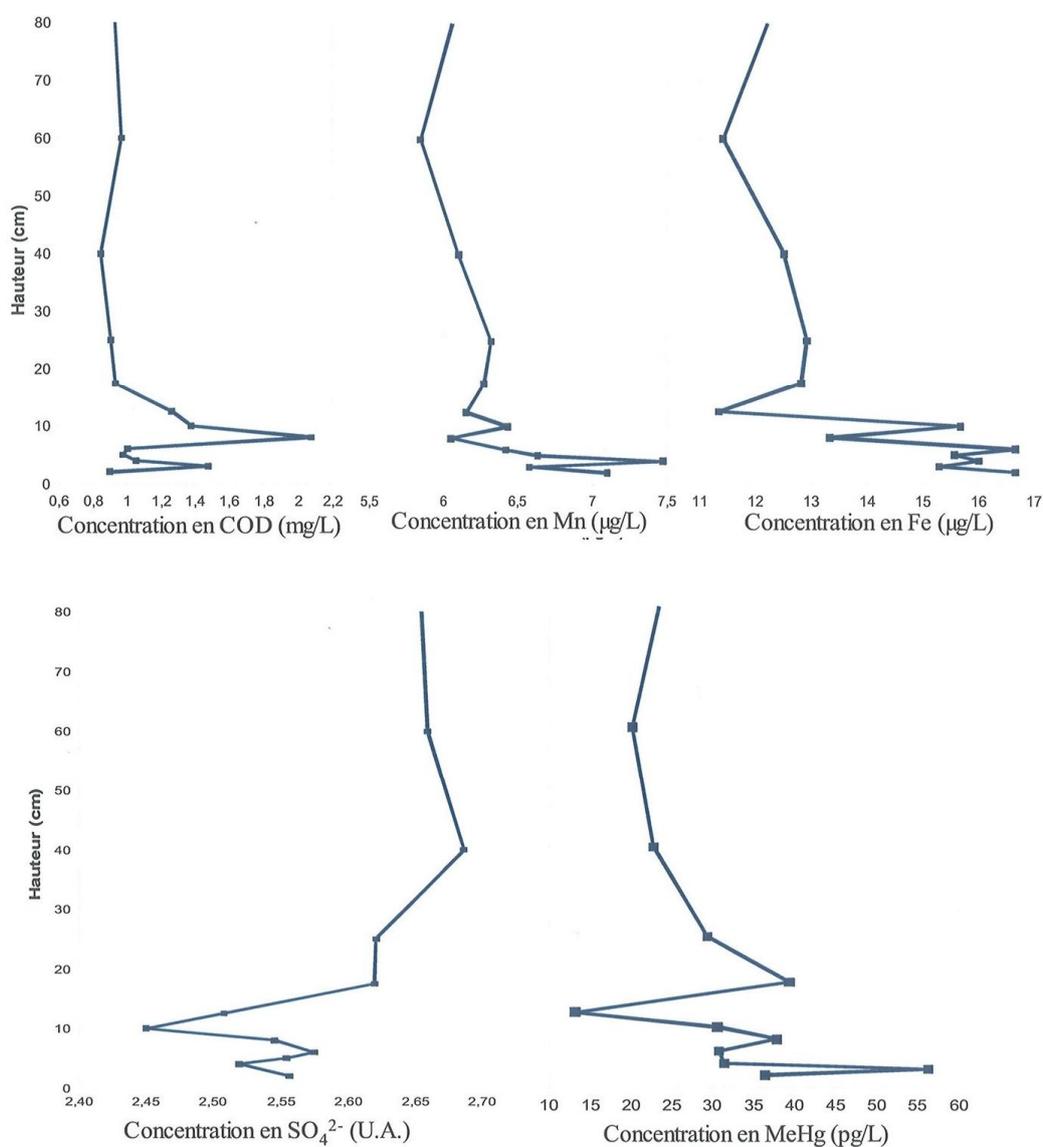


Figure 20 : Profils verticaux des espèces COD, Fe, Mn,  $SO_4^{2-}$  et MeHg dans l'eau épibenthique prélevée avec le SUSANE à la station 12

Notons immédiatement que les résultats « SUSANE » ont été obtenus par un prélèvement discret le 17 mars 2010. Ainsi ils ne peuvent être directement comparés aux profils obtenus avec les dialyseurs qui intègrent une période de diffusion de 3 semaines (du 17 mars au 8 avril 2010).

De plus, comme mentionné dans la partie « III. Matériel et méthodes », la colonne d'eau a été échantillonnée avec le SUSANE jusqu'à une hauteur de 180 cm. Cependant, n'ayant décelé aucune évolution majeure pour aucun des paramètres dans la zone 80-180 cm, et pour une meilleure visibilité de l'illustration des profils, j'ai pris la liberté de fixer l'échelle des ordonnées à un maximum de 80 cm.

Les concentrations en  $\text{PO}_4^{3-}$  pour le SUSANE sont inférieures à la détection limite de la méthode de mesure. Par conséquent, les profils n'ont pas été représentés.

Les concentrations en COD varient de 0,9 à 2,1 mg/L et montrent une distribution présentant un enrichissement dans les 18 derniers cm au-dessus du fond.

Les teneurs en Fe et Mn présentent un enrichissement semblable près du fond. Toutefois, les variations y sont décalées par rapport à celles de COD.

Les teneurs en sulfates diminuent en dessous de 18 cm au dessus du fond.

L'augmentation des concentrations en COD témoigne d'une dégradation active de la MO particulaire dans la couche épibenthique. L'anaérobiose des derniers 10 cm est suggérée par les pics de concentration en FeII et MnII. La diminution des sulfates suggère, quant à elle, la sulfato-réduction active entre 15 et 10 cm au-dessus de l'IES.

Les analyses des échantillons dédiés au HgT ont montré des valeurs aberrantes, résultant probablement d'une contamination des tubes. De fait, les teneurs en HgT n'ont pas été prises en compte.

En revanche, le profil de MeHg montre un enrichissement près du fond, qui culmine à 56 pg/L à 3 cm au-dessus de l'IES.

L'origine de cet enrichissement en MeHg est à rechercher soit dans une méthylation in situ, soit dans la diffusion à partir des eaux interstitielles des sédiments sous-jacents, tel que discuté par Muresan et *al.* (2007). La distribution du MeHg ne présente pas une parfaite cohérence avec les indicateurs de diagénèse.

En effet, il n'y a pas d'augmentation des teneurs en MeHg dans la zone de sulfato-réduction, ni dans celle de maximum de COD présente à 10 cm, ce qui tend à rejeter la première hypothèse. On peut donc spéculer tout au plus que la structure de distribution du MeHg rencontrée est le résultat d'une diffusion de MeHg à partir des eaux interstitielles, plutôt que celui d'une méthylation in situ.

En conclusion, la dynamique hydrosédimentaire ne semble pas favoriser un état stationnaire qui permettrait une succession de potentiels d'oxydo-réduction théorique. Plusieurs sites de méthylation nette (résultats de la méthylation et de la déméthylation) du mercure inorganique peuvent coexister avec des amplitudes variables dans le temps. L'importance de la diffusion de méthylmercure du sédiment vers la colonne d'eau devrait être abordée via la modélisation.

## 4.2. Station 15 : baie du Lazaret

### 4.2.1. Phase solide (carotte sédimentaire)

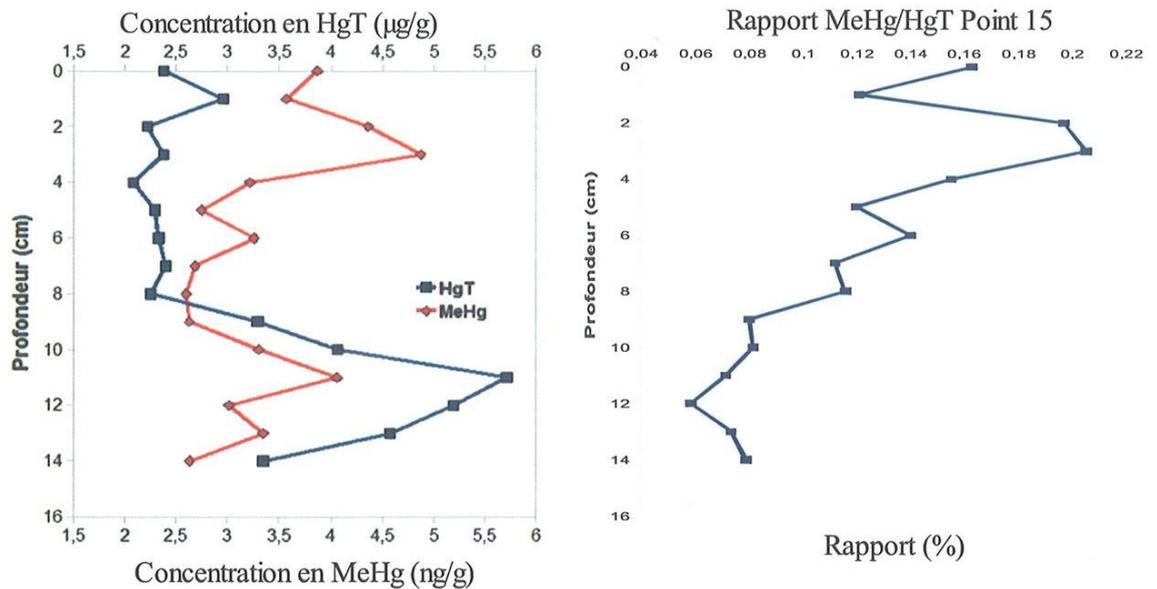


Figure 21 : Profil vertical du HgT et du MeHg dans la phase solide à la station 15 et rapport MeHg/HgT en pourcentage

Notons tout d'abord que le taux de sédimentation n'a pas été évalué pour la baie du Lazaret.

Les teneurs en mercure total de la phase solide des sédiments de la station 15 (baie du Lazaret), qui varient de 2,4 à l'IES jusqu'à 3,4 g/g à -14 cm, sont inférieures à la station 12 (Figure 16) et ce sur l'ensemble du profil. Ils sont conformes aux résultats des travaux précédents (Tessier et *al.*, 2010). Le maximum de HgT, situé à -11 cm, est inférieur à 6 g/g (valeur exacte 5,71 g/g) en station 15, alors qu'il dépassait 12 g/g à la station 12. On retrouve cependant la même pollution ponctuelle aux stations 12 et 15, située à quelques centimètres d'intervalle.

Les teneurs en MeHg varient de 2,6 à 4,9 ng/g sur l'ensemble de la carotte, ce qui représente un pourcentage de fraction méthylée évoluant de 0,06 à 0,2 %, valeurs plus élevées qu'en station 12 (0,02 % à 0,07%, Figure 16). De plus, le profil de MeHg présente deux pics de concentration : un à -3 cm et l'autre à -11 cm.

#### 4.2.2. Eau interstitielle (Peepers)

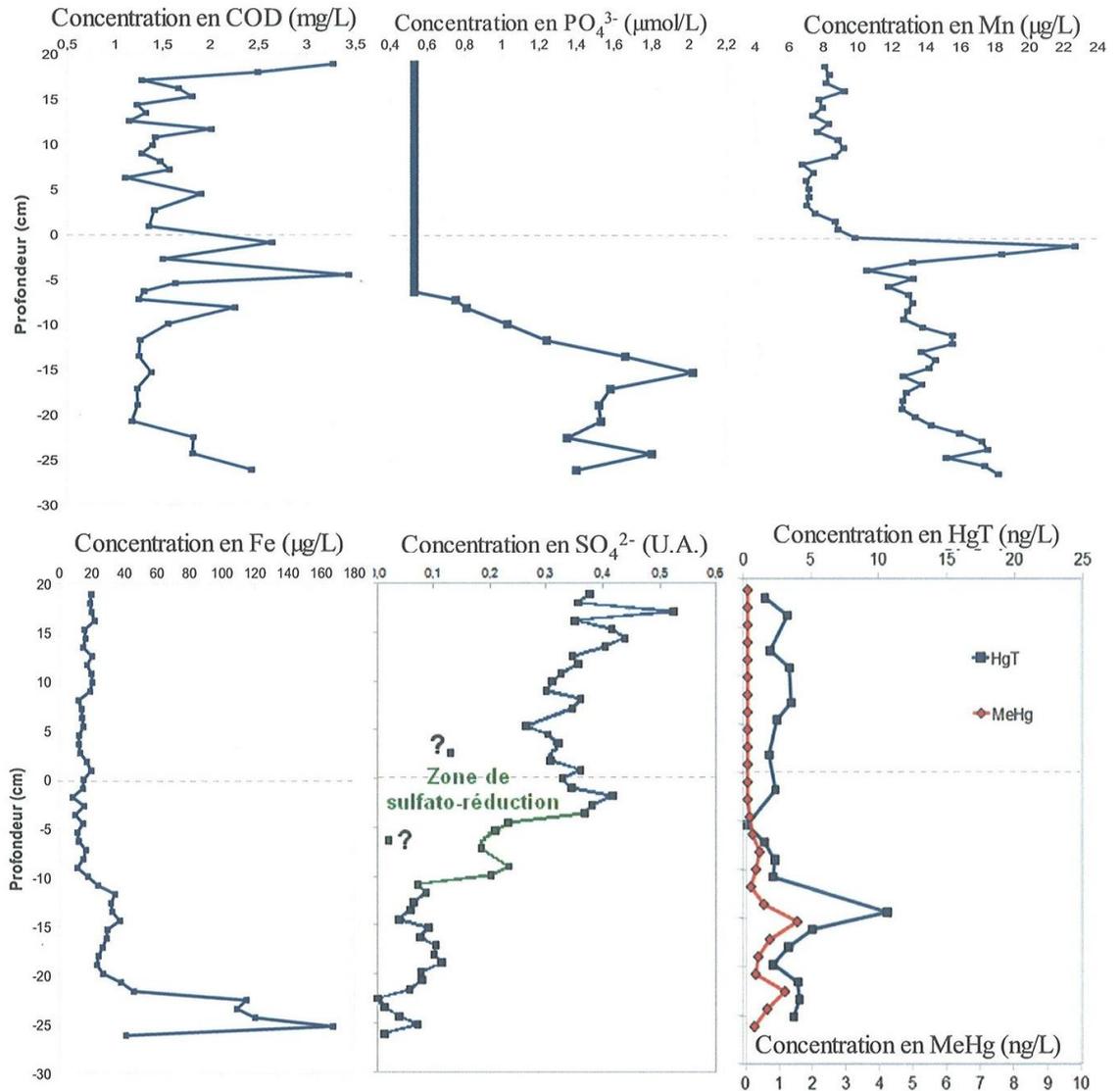


Figure 22 : Profils verticaux des espèces COD,  $PO_4^{3-}$ , Fe, Mn,  $SO_4^{2-}$ , HgT et MeHg dans l'eau interstitielle des Peepers à la station 15. La ligne pointillée indique l'interface eau-sédiment. Les deux points aberrants marqués d'un point d'interrogation n'ont pas été pris en compte dans le profil des sulfates.

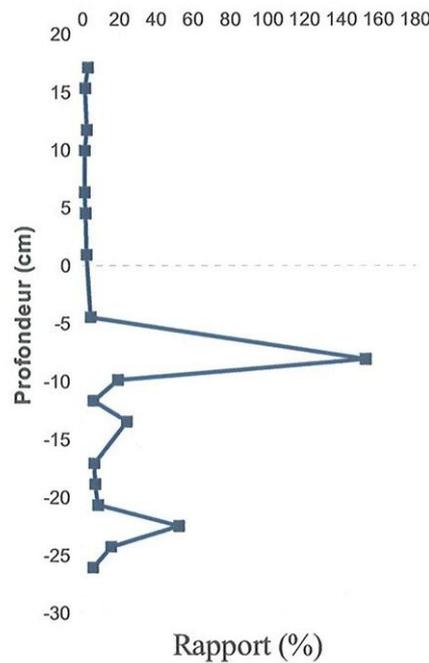


Figure 23 : Profil vertical du rapport MeHg/HgT dans l'eau interstitielle des Peepers à la station 15

Le profil de COD (1,1 à 3,4 mg/L) met en évidence une grande variabilité avec trois zones de concentrations plus élevées : la première est située dans la colonne d'eau à une hauteur de 19 cm, la seconde s'étend de l'IES à -8 cm avec trois pics très rapprochés, tandis que la troisième, plus faible, atteint la valeur 2,4 mg/L à -26 cm.

Les orthophosphates ne montrent pas une distribution parallèle à celle du COD comme en station 12 (Figure 17) et les teneurs y sont environ 5 fois plus faibles. Cependant, on y retrouve les deux pics de concentration observés dans le port de commerce, situés cette fois à -15 et -24 cm. On note que, contrairement à la station 12, la présence de  $\text{PO}_4^{3-}$  n'est pas immédiatement visible après l'IES, mais à partir de -6 cm. Cette observation indique que les deux premières zones de concentrations élevées en COD, situées au-dessus de 8 cm de profondeur, ne semblent pas être dues à une minéralisation de la MO par les bactéries. En revanche, cela semble bien être l'origine de la troisième, située aux alentours de 26 cm de profondeur, tout comme le second pic de concentration en  $\text{PO}_4^{3-}$ .

La distribution des concentrations en manganèse montre une augmentation située immédiatement après l'IES et deux augmentations moins marquées situées respectivement à -11 cm et autour de -23 cm.

La seconde augmentation n'est pas fidèle au schéma diagénétique de Froelich et *al.* (1979), qui ne met en évidence qu'un seul pic de concentration en Mn, situé en général dans les 10 premiers centimètres.

La première augmentation en revanche traduit l'oxydation anaérobie de la MO, mais n'est pas suivie d'une hausse des teneurs en fer dissous, observées à la station 12 et plus généralement dans la littérature [Froelich et *al.*, 1979].

Les teneurs en FeII montrent une distribution homogène dans la colonne d'eau et jusqu'à 9 cm sous l'interface. A partir de cette profondeur, elles augmentent jusqu'à un premier palier d'environ 30 g/L entre -11 et -15 cm. Une augmentation forte sous 21 cm est observée jusqu'à un maximum de 167 g/L à -25 cm.

On ne retrouve pas systématiquement le schéma de Froelich et *al.* (1979). Le premier pic de Mn n'est pas suivi par un pic de Fe. Le pic de Fe en profondeur est simultané au pic de Mn.

On remarque une diminution homogène des sulfates à partir de -5 cm sous l'IES, qui révèle une zone de sulfato-réduction située entre -4 et -10 cm. Tout comme pour la station 12, la fin de cette zone correspond au début de l'augmentation des orthophosphates. Le ruban révélateur de la présence de sulfures [Jezequel et *al.*, 2007] appliqué au dos des Peepers indique la présence de soufre réduit dès l'interface eau-sédiment, avec une coloration plus prononcée à partir de 8 cm de profondeur (Figure 7).

L'ensemble des descripteurs diagénétiques témoigne d'une complexité de la colonne sédimentaire, pouvant être due à l'instabilité ne permettant pas l'établissement d'un état stationnaire. Cependant, on peut conclure, d'après la structure générale des profils, que la sulfato-réduction est surtout marquée à partir de -5 cm (-5 à -10 cm). L'anoxie semble être installée en-dessous de 10 cm.

De plus, on retrouve la double structure (deux pics de concentration en  $\text{PO}_4^{3-}$ , Fe et Mn) observée pour la station 12. Cette observation nous permet de mettre de côté une des trois hypothèses précédemment formulées, celle de la remise en suspension par les ferries, improbable puisque la ligne ne passe pas à proximité de la baie du Lazaret. Il semble également peu probable qu'une colonie de vers soit située aux alentours de 23 cm de profondeur sur les deux stations étudiées.

La cause de cette remobilisation du sédiment, apportant une nouvelle source d'oxygène pour la dégradation de la MO par les bactéries et couvrant une ancienne interface, pourrait donc être le résultat d'une ou plusieurs fortes tempêtes. Selon le site Windguru, la vitesse du vent approchait les 30 noeuds les 27, 30 et 31 mars et le 5 avril, jours situés dans la période d'enfouissement des Peepers. A noter que la remobilisation du sédiment observée d'après les profils de la Figure 21 peut également être antérieure à la pose des Peepers.

Les concentrations en HgT dans l'eau des Peepers de la station 15 varient de 0,3 à 10,6 ng/L, avec un maximum sous l'IES. La valeur de ce maximum fait la moitié du maximum mesuré en station 12 ; un pic de concentration plus faible est aussi observé aux alentours de -23 cm.

Les variations des teneurs en MeHg sont parallèles à celles du HgT, avec une augmentation à -15 cm atteignant 1,5 ng/L et une seconde augmentation à -23 cm de valeur 1,2 ng/L.

La fraction méthylée est généralement de 2% au-dessus de l'IES. Aux deux pics de concentration mentionnés ci-dessus, elle atteint les valeurs respectives de 24 et 50 %. On notera que la valeur supérieure à 150% à -8 cm (évidemment surévaluée) doit être le résultat de la présence de pics de concentration très « pointus » en HgT et MeHg, et du fait de l'intercalage des logettes ayant servies au dosage du HgT et MeHg.

La coïncidence de leurs pics de concentration en phase dissoute suggère une mobilisation simultanée du MeHg et du HgT. De plus, elle est simultanée avec celle des orthophosphates. On peut en conclure que HgT et MeHg sont libérés lors de la fermentation de la MO en milieu anoxique. Cependant, la libération du MeHg à ce niveau n'indique pas la méthylation *in situ* du Hg inorganique.

On constate que le maximum du rapport MeHg/HgT dans la phase solide (traceur de méthylation) et le maximum de MeHg dissous dans les eaux interstitielles sont totalement décalés. Le premier se situe entre -2 et -4 cm, le second à -15 cm. L'augmentation de MeHg/HgT en phase dissoute est quant à elle centrée sur -7cm (Figure 22). En terme de localisation de la zone de méthylation nette du Hg, la situation est difficile à interpréter. Le maximum du rapport MeHg/HgT en phase dissoute est compatible avec le rôle des bactéries sulfato-réductrices, alors que l'augmentation du rapport en phase solide suggère une méthylation entre -2 et -4 cm.

Ici, comme à la station 12, le profil de MeHg dans les eaux interstitielles ne permet pas de conclure à son flux diffusif vers la colonne d'eau.

### 4.2.3. Colonne d'eau (SUSANE)

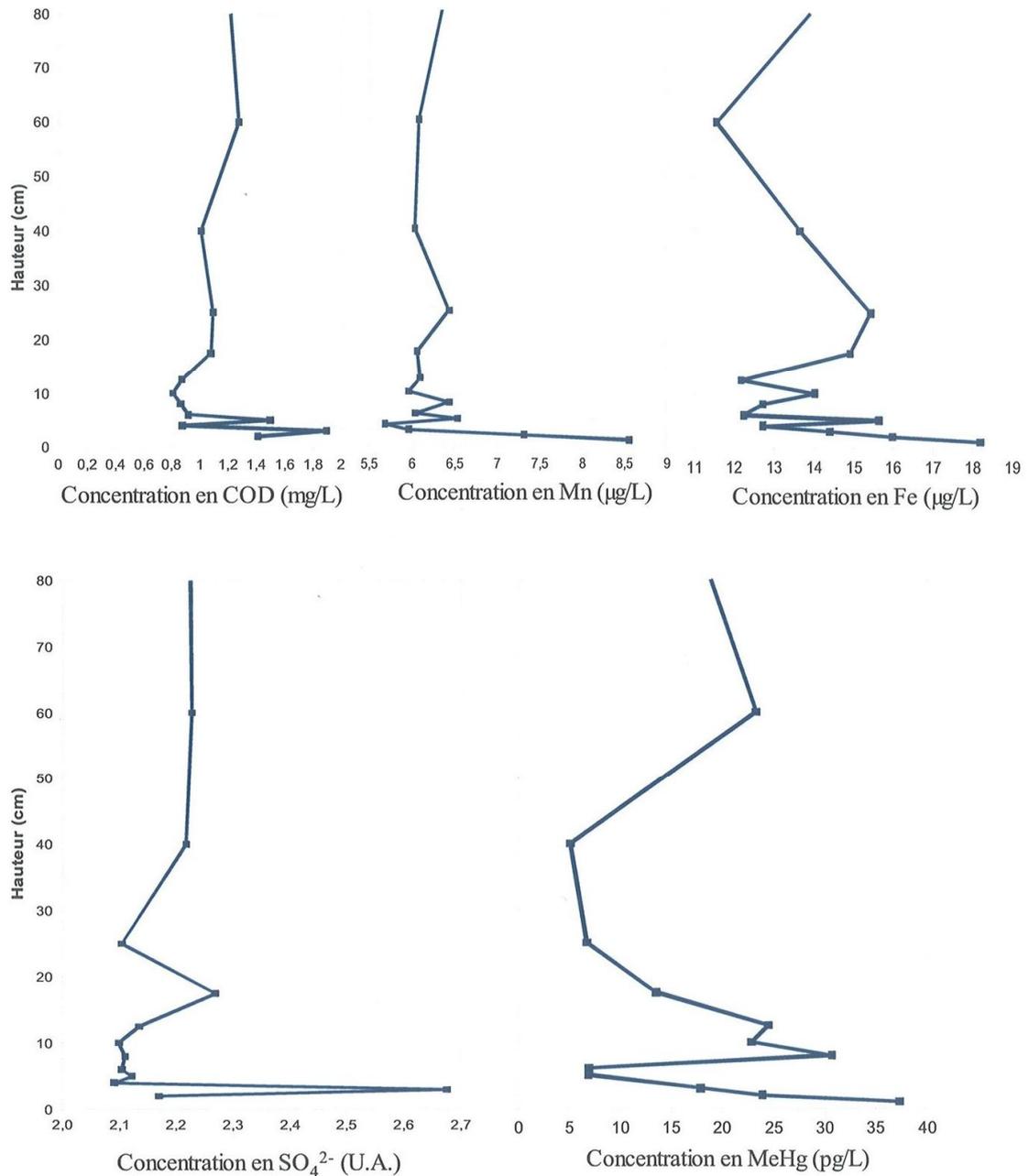


Figure 24 : Profils verticaux des espèces COD, Fe, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$  et MeHg dans l'eau épibenthique prélevée avec le SUSANE à la station 15

L'observation du profil COD permet de remarquer une augmentation près de l'IES, avec un enrichissement dans les 10 derniers centimètres au-dessus du fond (0,8 à 1,9 mg/L).

Les teneurs en Fe et Mn semblent parfaitement corrélées à la matière organique, et augmentent de façon particulièrement forte à partir de 4 cm au-dessus de l'IES.

Le profil de sulfates présente deux pics de concentration : l'un à 17,5 cm et l'autre à 3 cm au-dessus de l'IES.

Comme en station 12, les concentrations en HgT ne sont pas disponibles. Quant aux concentrations de MeHg, elles révèlent deux pics situés à 8 et 2 cm au-dessus de l'IES, de valeurs respectives 31 et 37 pg/L, qui semblent correspondre à ceux du Fe et du Mn. Cette co-variation pourrait témoigner soit d'un phénomène de diffusion du sédiment vers la colonne d'eau, avec co-précipitation du méthylmercure et des oxydes de fer et de manganèse, soit d'une méthylation *in situ*. Comme en station 12, la première hypothèse semble la plus probable.

On peut conclure que l'approche méthodologique « SUSANE », permettant la récolte de plus grands volumes d'eau, autorise une meilleure estimation des variations de concentration à l'IES et en conséquence une meilleure estimation des flux diffusifs de la colonne sédimentaire vers la colonne d'eau. La technique des Peepers, quant à elle, procure une approche multi-paramètres d'investigation des eaux interstitielles, plus adaptée à l'étude de la diagénèse.



## 5. Conclusion

Ce projet a permis d'obtenir plusieurs informations intéressantes concernant le comportement du mercure dans les sédiments et l'eau interstitielle de la rade de Toulon en deux sites près du port de commerce (station 12) et dans la baie du Lazaret (station 15). Il a permis tout d'abord de confirmer les tendances déjà observées dans la phase solide, à savoir une contamination particulièrement élevée du milieu, en particulier sur la station 12.

La spéciation et la mobilité du mercure ont également pu être spécifiquement étudiées avec les paramètres suivants (le carbone organique dissous, le fer, le manganèse, les orthophosphates et les sulfates), qui ont permis de caractériser la succession d'états d'oxydo-réduction sur deux interfaces eau-sédiment.

Au moyen de dialyseurs *in situ* (Peepers), des profils diagénétiques complexes comprenant une double structure redox ont pu être identifiés. La perturbation sédimentaire (résultant vraisemblablement des tempêtes) est probablement à l'origine de cette observation. Les zones de mobilisation du mercure total et de méthylation du mercure inorganique ont été identifiées. Les concentrations en méthylmercure des eaux interstitielles sédimentaires sont fortes et constituent une source de méthylmercure significative pour la colonne d'eau (et les organismes qui y séjournent) au moins lors des épisodes de remise en suspension du sédiment. Cependant, la présence de la double structure d'oxydo-réduction indique que les stations échantillonnées n'étaient pas dans un état « stationnaire ». Les profils de méthylmercure dans les eaux interstitielles ne permettent pas de conclure à son flux diffusif vers la colonne d'eau. Une telle conclusion pourrait être apportée par un suivi saisonnier, ou bien par une modélisation de type PROFILE. De plus grâce au préleveur d'interface « SUSANE », un fort gradient de concentration en MeHg au-dessus de l'IES a été observé : il pourrait permettre de calculer un flux diffusif.



## 6. Bibliographie

- Alzieu C. (1999), Dragages et environnement marin, état des connaissances, Editions IFREMER, 223 p.
- Alzieu C. (2003), Bioévaluation de la qualité environnementale des sédiments portuaires et des zones d'immersion, Editions IFREMER, 248 p.
- Audry S., Blanc G., Schäfer J. (2005), The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France), *Appl. Geochem.*, 20(2005), 919-931.
- Benoit J.M., Shull D.H., Harvey R.M., Beal S.A. (2009), Effect of Bioirrigation on Sediment-Water Exchange of Methylmercury in Boston Harbor, Massachusetts, *Environ. Sci. And Technol.*, Vol. 43 (10), pp. 3669-3674.
- Bernhard, M., Buffoni G. (1982), Mercury in the Mediterranean, an overview. In : Proceedings of the International Conference on Environmental Pollution 1981. University of Thessaloniki, pp. 458-484.
- Bloom N.S. (1992), On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 49, 1010-1017, doi : 10.1139/f92-113.
- Bloom N., Gill G.A. Cappellino S., Dobbs C., McShea L., Driscoll C., Mason R., Rudd J. (1999), Speciation and cycling of mercury in Lacava Bay, Texas, Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 33, 7-13.
- Bruland K.W., Lohan M.C. (2003), Controls of trace metals in seawater, p. 23-47. In H. Elderfield [ed.], The oceans and marine geochemistry, v.6 Treatise on geochemistry. Elsevier.
- Carignan R. (1984), Interstitial water sampling by dialysis: methodological notes. *Limnol. Oceanogr.*, 29(3) : 667-670
- Claisse D., Cossa D., Bretaudeau-Sanjuan J. , Touchard G. , Bombled B., (2001), Methylmercury in Molluscs along the French Coast, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 42, Issue 4, April 2001, 329-332.
- Cossa D., Coquery M., Gobeil C. et Martin J. M. (1996), Mercury flux at the ocean margins, pp. 229-248. In *Global and Regional mercury Cycles: Sources, Flux and Mass Balances*, vol. 21, (eds. W. Baeyens, R. Ebinghaus et O. Vasiliev), Kluwer, Boston.
- Cossa D., Averty B., Pirrone N. (2009), The origin of methylmercury in open Mediterranean waters, *Limnol. Oceanogr.*, 54(3), 837-844.
- Covelli S., Faganeli J., De Vittor C., Predonzani S., Acquavita A., Horvat M. (2008), *Appl. Geochem.* 23, 529-546.
- Craig P.J. and Moreton P.A. (1986), Total mercury, methylmercury and sulphide levels in British estuarine sediments-III. *Wat. Res.* 20, 1111-1118.
- Deflandre B., Mucci A., Gagné J-P., Guignard C., Sundby B. (2002), Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event., *Geochim. et Cosmochim.*, Vol. 66, n°14, 2547-2558.

- Di Leonardo R., Tranchida G., Bellanca A., Neri R., Angelone M., Mazzola S. (2006), Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea : A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily, *Chemosphere* 65, 2366-2376.
- Ekino S., Susa M., Ninomiya T., Imamura K., Kitamura T. (2007), Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methylmercury poisoning, *Journal of the Neurological Sciences*, 262, 131-144.
- Feyte S., Tessier A., Gobeil C., Cossa D. (2010), *In situ* adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxydes and organic matter in lake sediments, *Applied Geochem.*, Vol. 25, Issue 7, 984-995.
- Fitzgerald W.F., Clarkson T.W. (1991), Mercury and monomethylmercury: present and futur concerns. *Environ. Health Persp.* 96, 159-166.
- Fitzgerald W. F. et Mason R.P. (1997), Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In *Metal ions in biological systems*, pp. 53-111, Vol. 34: Mercury and its effect on environment and biology, (eds. A. Sigel et H. Sigel), Marcel Dekker Inc., New York.
- Fitzgerald W.F., Lamborg C.H. (2007), Geochemistry of Mercury in the Enironment, *Treatise on Geochem.*, Chapter 9.04, 1-47.
- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G. & Nelson, D. C. (2006), Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 4576464.
- Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. (1979), Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic : suboxic diagenesis. *Geochimica*.
- Fütterer D.K. (2000), The solid phase of marine sediments. Pp. 1-25. In: *Marine Geochemistry*, H.D. Schulz a,d M. Zabet editors, Springer 455p.
- Fortin D. Davis B., Beveridge T.J. (1996), Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidific mine tailings, *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 21, Issue 1, pp. 11-24.
- Gagnon C., Pelletier E., Mucci A. (1997), Behavior of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* 59, 159-176.
- Gilmour C.C., Henry E.A., Mitchell R. (1992), Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental Science & Technology*. Vo. 26, no 11, pp.2281.
- Gobeil C. et Cossa D. (1993), Mercury in the sediments and sediment pore waters in the Laurentian trough., *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50 : 1794-1800.
- Hensen C., Zabel M., Pfeifer K., Schwenk T., Kasten S., Riedlinger N., Shulz H.D., Boetius A. (2003), Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation of methane for burial or sulfur in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 2631-2647.
- Hollweg T.A., Gilmour C.C., Mason R.P. (2009), Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin, *Marine Chemistry* 114, 86-101.

- Hurley J.P., Krabbenhoft D.P., Babiarz C.L., Etren A.W. (1994), Cycling of mercury across the sediment-water interface in seepage lakes. *Adv. Chem. Series*, 237: 425.
- Jezequel D., Brayner R., Metzger E., Viollier E., Prévot F., Fiévet F. (2007), Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-water by thin film based imaging. Thau Lagoon (France), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72 (2007), 420-431.
- King J.K., Kostka J.E., Frischer M.E. (2000), Sulfate-Reducing Bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66 : 2430-2437.
- Mantoura, R.F.C., Martin J.M., Wollast R. (1991), Ocean Margin Processes In Global Change. J. Wiley and Sons Ltd.
- Marvin-DiPasquale M.C., Oremland R.S. (1996), Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2556-2563.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F. Et Morel F.F.M. (1994), The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 : 3191-3198.
- Mason. R., Bloom N., Cappellino S., Gill G., Benoit J., Dobbs C. (1998), Investigation of Porewater Sampling Methods for Mercury and Methylmercury, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 4031-4040.
- Meili M. (1997) Mercury in lakes and rivers. In Metal ions in biological systems., pp. 21-51. In Mercury and its effects on environment and biology, vol. 34, (eds. A. Sigel et H. Sigel). Marcel Dekker Inc., New York.
- Mitchell C. P. J. and Gilmour C.C. (2008), Methylmercury production in a Chesapeake Bay salt marsh, *J. Geophys. Res.*, 113, G00C04, doi : 10.1029/2008JG000765
- Morse J., Millero F. Cornwell J., Rickard D. (1987), The chemistry of the Hydrogen Sulfides and Iron Sulfides Systems In Natural Waters. *Earth Sciences Reviews* 24, pp. 1-42.
- Munthe J. et Sommar J. (2003), Tropospheric chemistry and composition/Mercury, pp. 2411-2415. In Encyclopedia of Atmospheric Sciences, vol. VI, (eds. J.R. Holton, J.A. Curry et J.A. Pyle).
- Muresan B., Cossa D., Jézéquel D., Prévot F., Kerbellec S. (2007), The biogeochemistry of mercury at the sediment water interface in the Thau lagoon., 1. Partition and speciation. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 72 : 472-484.
- Ogrinc N., Monperrus M., Kotnik J., Fajon V., Vidimova K., Amouroux D., Kocman D., Tessier E., Zizek S., Horvat M. (2007), Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea, *Marine Chemistry* 107, 31-48.
- Pacyna J.M. et Pacyna E.G. (2001), An Assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.*, 9 : 269-298.
- Quentin, K.E., Pachmayr F. (1961), Colorimetrische Sulfidbestimmung im Wasser über Methylenblau. *Vom Wasser*, 28: 79-93.

Radford-Knoery J., Cozic A., Averty B., Viollier E., Jouin J.C. (soumis) The Suprabenthic Sampler for Nearshore Environments (SUSANE) : a new device to collect simultaneously closely-spaced water samples immediatly above the sediment water interface in shallow, quiescent waters.

Roncin Y. (2009), la contamination en mercure dans les phases solides et les eaux interstitielles de sédiment du littoral Méditerranéen et du plateau continental du Golfe du Lion, Rapport de stage IntechMer&Ifremer

Roue-Le Gall A., Planchard F. (2006), Pollution atmosphérique, Cours « Analyse et gestion des risques », [www.e-sige.ensmp.fr/uved/risques/index.html](http://www.e-sige.ensmp.fr/uved/risques/index.html).

Schluter K., (2000), Review : evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environ. Geol.*, 39 : 249-271.

Schulz H. D. (2006), Quantification of Early Diagenesis: Dissolved Constituents in Pore Water and Signals in the Solid Phase. *Marine Geochemistry*. P73-124

Schulz H.D., Zabel M. (2005), *Marine Geochemistry*, 2nd revised, updated and extended edition, ed. Springer.

S.I.A.T. (Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise), (1998), Dossier préalable au contrat de baie de la rade de Toulon.

Sonnenschein W., Schafer K. (1953), uber eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Luft. *Frcsenius Z. Anal. Chem.* 140 : 15- 25. STABEL, H. H.

Sowers K.R. (2009), Methanogenesis, *Encyclopedia of Microbiology*, 265-286.

Tessier E., Garnier C., Durrieu G., François D., Lenoble V., Tua G., Mullot J-U., Cossa D., Arnaud M., Mounier S. (2010), Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). 39th Congress, Venice (Italy), 10-14 mai 2010.

Ullrich M.S., Tanton W.T., Abdrashitova A.S. (2001), Mercury in the Aquatic Environment : A review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Technol.*, 31 : 241-293.

Wedepohl, K.H. (1995), The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 :1217- 1232.

Wellsbury P., Herbert R.A., Parkes R.J. (1996), Bacterial activity and production in near-surface estuarine and freshwater sediments.