

Navire océanographique L'EUROPE

Surveillance du Milieu Marin

Travaux du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin

Edition 2001



SOMMAIRES DES EDITIONS PRECEDENTES

1988 (épuisée)

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
NIVEAUX ET TENDANCES DES PARAMETRES PRIORITAIRES
GROS PLAN SUR LES NITRATES EN RADE DE BREST

1989-1990

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
NIVEAUX ET TENDANCES DES PARAMETRES PRIORITAIRES (suite)
GROS PLAN SUR LA SURVEILLANCE DES EFFETS BIOLOGIQUES

1991

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
TENDANCES DES POLLUANTS DANS LA MATIERE VIVANTE
GROS PLAN SUR LA SURVEILLANCE MICROBIOLOGIQUE ET PHYTOPLANCTONIQUE

1992-1993

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
SURVEILLANCE DES ELEMENTS NUTRITIFS ET DE LA CHLOROPHYLLE
QUALITE DU MILIEU MARIN LITTORAL : UNE SYNTHESE

1994

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
SURVEILLANCE DES EFFETS BIOLOGIQUES PAR LA MESURE DE L'ACTIVITE ENZYMATIQUE EROD
L'ARSENIC ET LE CHROME DANS LES COQUILLAGES

1995 (épuisée; copie N&B disponible)

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LES CONTAMINANTS DANS LA MATIERE VIVANTE
LES METAUX LOURDS DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE SEINE (CAMPAGNE 1993)

1996 (épuisée; copie N&B disponible)

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LE MACROBENTHOS MARIN : TEMOIN DES VARIATIONS DE L'ENVIRONNEMENT COTIER
LA SURVEILLANCE DES CONTAMINANTS DANS LA MATIERE VIVANTE : COMPARAISON FRANCE / ETATS-UNIS

1997

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
QUADRIGE, UNE BASE DE DONNEES POUR L'ENVIRONNEMENT LITTORAL

1998

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LES CONTAMINANTS CHIMIQUES DANS LES SEDIMENTS DU LITTORAL MEDITERRANEEN

1999

EDITORIAL : 25 ANS DE SURVEILLANCE RNO
LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LE METHYLMERCURE DANS LES MOLLUSQUES DU LITTORAL FRANCAIS
LE TRIBUTYL ETAIN (TBT) DANS LES SEDIMENTS DES ETANGS LITTORAUX MEDITERRANEENS
INDEX DES SUJETS TRAITES DEPUIS 1988

2000

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
TENDANCES TEMPORELLES DES TENEURS EN CONTAMINANTS DANS LES MOLLUSQUES DU LITTORAL FRANÇAIS

En cas d'utilisation de données ou d'éléments de ce bulletin, il doit être cité sous la forme suivante :

RNO 2001.- Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 2001. Ifremer et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.
ISSN 1620-1124

Surveillance du milieu marin

TRAVAUX DU RNO

Edition 2001

Sommaire

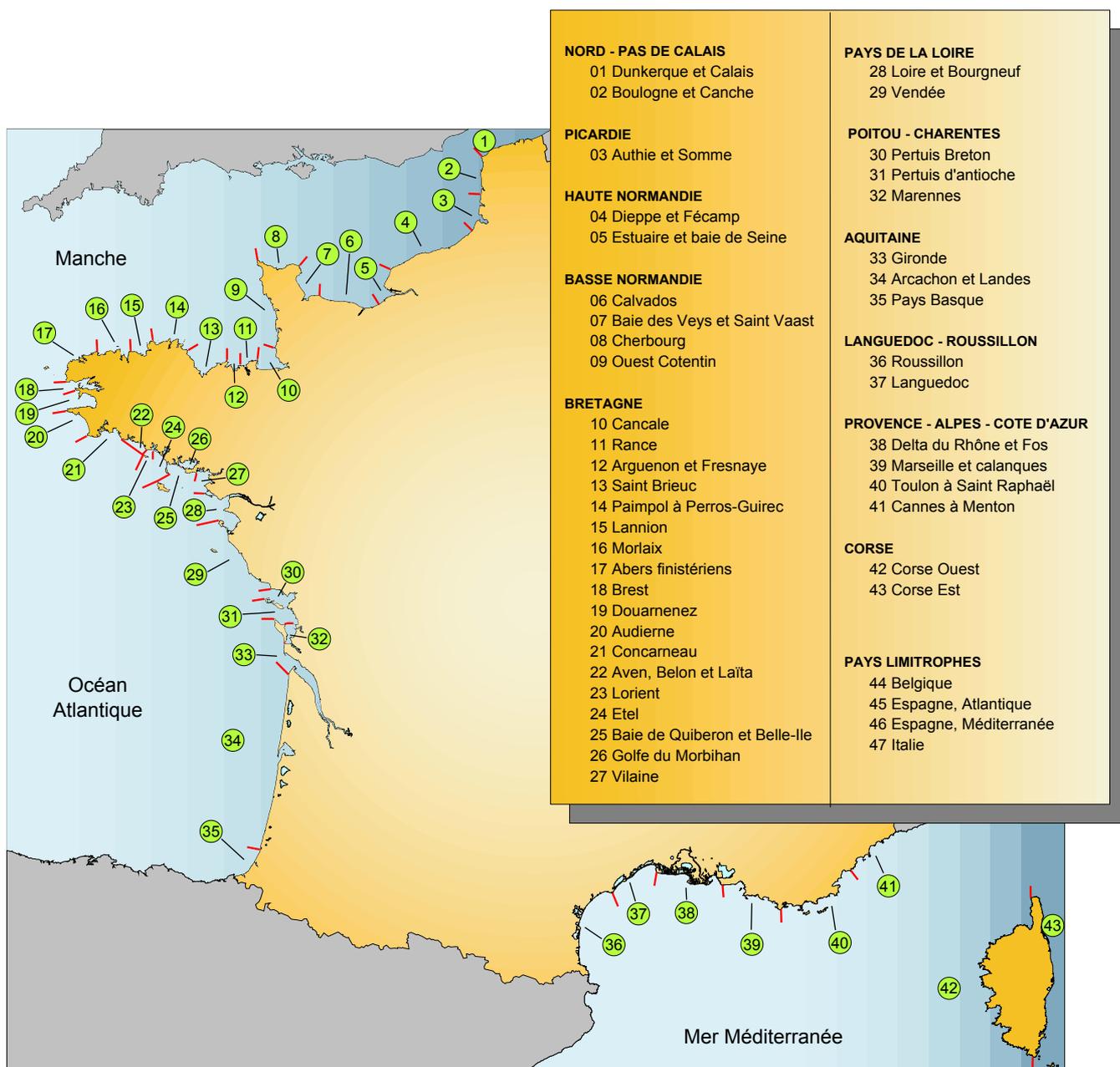
1 Page 3 LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

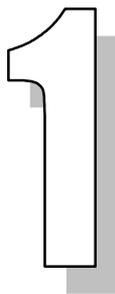
2 Page 11 L'ARGENT, LE COBALT, LE NICKEL ET LE
VANADIUM DANS LES MOLLUSQUES DU
LITTORAL FRANÇAIS

3 Page 21 LES CAROTTES SEDIMENTAIRES, MEMOIRE DE
LA CONTAMINATION

RESEAU NATIONAL D'OBSERVATION DE LA QUALITE DU MILIEU MARIN

DISPOSITION DES SITES DE SURVEILLANCE





LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

Didier CLAISSE

1. CADRE GÉNÉRAL

Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) a pour objectif l'évaluation des niveaux et des tendances des contaminants chimiques et des paramètres généraux de la qualité du milieu, ainsi que la surveillance des effets biologiques des contaminants. Créé en 1974 par le Ministère chargé de l'Environnement, il est coordonné par l'Ifremer pour le compte de celui-ci. Les trois grands volets structurant le réseau ont été mis en place successivement :

1974 : PARAMETRES GENERAUX DE QUALITE : MESURES DANS L'EAU.

1979 : CONTAMINANTS : MESURES DANS LES ORGANISMES ET LE SEDIMENT.

1991 : EFFETS BIOLOGIQUES : SUIVIS EXPERIMENTAUX.

2. PROGRAMMES EN COURS ET TRAVAUX MENÉS EN 2000

2.1. Surveillance des paramètres généraux de qualité

Cette surveillance porte sur les masses d'eaux. Les paramètres de base sont la température, la salinité, les sels nutritifs (nitrate + nitrite, ammonium, phosphate), la chlorophylle *a* et les phéopigments. Sur plusieurs sites, quelques paramètres supplémentaires sont aussi mesurés (oxygène dissous, silicate, matières en suspension, turbidité, etc.).

En 2000, ce type de surveillance a été pratiqué sur onze sites (tableau 1). En Manche-Atlantique, ce suivi comporte trois à cinq campagnes par an, uniquement en périodes hivernale et estivale, et le plan d'échantillonnage s'attache à décrire au mieux l'ensemble de la masse d'eau par des prélèvements répartis sur toute la gamme de salinité. En Méditerranée, trois à douze campagnes par an portent sur un nombre limité de stations fixes. Sur tous les sites sauf Brest, les Cellules Qualité des Eaux Littorales (CQEL) du Ministère chargé de l'Environnement organisent les campagnes, dont les échantillons sont analysés par des laboratoires locaux. Le tableau 1, page suivante, récapitule les travaux de surveillance dans l'eau menés en 2000.

Régions	Sites	Nombre de campagnes		Nombre d'échantillons pour l'année	
		hiver	été	programme hydrologie	paramètres supplémentaires
Nord-Pas de Calais	1 Dunkerque	2	1	60	60
Haute Normandie	5 Seine (aval)	3	2	150	150
	5 Seine (amont)	6 par an		12	12
Basse Normandie	7 baie des Veys	2	2	20	20
Bretagne	18 Brest	3	1	120	120
	23 Lorient	2	2	60	0
Pays de la Loire	28 Loire (estuaire)	3	2	125	75
Aquitaine	33 Gironde	2	2	120	40
Provence-Alpes-Côte d'Azur	38 Fos (golfe)	10 par an		90	48
	38 Fos (Rhône)	12 par an		12	12
	38 Etang de Berre	10 par an		70	70
Corse	42 Ajaccio	2	1	42	0
TOTAL		70		881	607

Tableau 1 :
Surveillance 2000
(hydrologie).

2.2. Surveillance des contaminants

Compte tenu des difficultés de collecte d'échantillons valides pour des analyses de traces dans l'eau et de la faible représentativité spatiale et temporelle de ceux-ci, cette surveillance porte en priorité sur la matière vivante, compartiment mieux adapté pour répondre aux objectifs du RNO. Les organismes marins, moules et huîtres, sont ici utilisés comme indicateurs quantitatifs de contamination. Ce volet du RNO constitue le principal outil de connaissance systématique des niveaux de contamination du littoral français. 80 points de prélèvements sont échantillonnés par les agents Ifremer quatre fois par an. Les paramètres actuellement mesurés sont présentés ci-dessous :

Contaminants mesurés dans la matière vivante

Métaux :

mercure (Hg), cadmium (Cd), plomb (Pb), zinc (Zn), cuivre (Cu).

Organochlorés :

DDT, DDD, DDE,

lindane (γ -HCH), α -HCH,

polychlorobiphényles (Congénères 28, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 180).

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Naphtalène, Acénaphthylène, Acénaphtène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Dibenz(a,h)anthracène, Benzo(g,h,i)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Les analyses sont effectuées par Ifremer, au centre de Nantes pour les métaux et, jusqu'en 2000, à celui de Brest pour les polluants organochlorés.

Les mesures d'hydrocarbures sont provisoirement sous-traitées. Une partie aliquote des échantillons est systématiquement conservée pour d'éventuels contrôles a posteriori ou pour la recherche ultérieure d'autres contaminants. Cette pratique a permis de constituer une banque d'échantillons couvrant l'ensemble du littoral sur une période de vingt ans.

En complément à ce programme principal, la surveillance des contaminants s'effectue aussi une fois par an dans le poisson sur un site (baie de Seine). Le tableau 2 ci-dessous récapitule le volume des travaux de surveillance des polluants dans la matière vivante menés en 2000.

Tableau 2 :

Surveillance 2000 dans la matière vivante. Un échantillon se compose de 50 moules, de 10 huîtres ou d'un poisson dont l'analyse porte sur le muscle et sur le foie.

Régions	Nombre de points de prélèvements	Nombre d'échantillons pour l'année	Espèce
Nord - Pas de Calais	2	8	Moule
Picardie	2	8	Moule
Haute Normandie	4	16	Moule
	1	25	Flet
Basse Normandie	7	28	Moule
Bretagne	12	48	Moule
	11	44	Huître
Pays de la Loire	1	4	Moule
	3	12	Huître
Poitou - Charentes	1	4	Moule
	7	28	Huître
Aquitaine	1	4	Moule
	10	40	Huître
Languedoc - Roussillon	7	28	Moule
Provence - Alpes - Côte d'Azur	9	36	Moule
Corse	3	12	Moule
TOTAL	81	345	

Pour une évaluation à plus long terme, les contaminants sont aussi mesurés dans les sédiments. En fonction des vitesses de sédimentation, des remises en suspension, de la bioturbation, etc., le premier centimètre superficiel des sédiments peut intégrer plusieurs années de contamination. Dans ces conditions il est inutile de revenir tous les ans sur un même lieu. Une campagne annuelle portant sur des façades différentes chaque année permet de couvrir en dix ans l'ensemble du littoral français. Les contaminants recherchés sont les mêmes que dans la matière vivante, accompagnés des paramètres descriptifs et normalisateurs propres à cette matrice, tels que granulométrie, carbone organique, carbonates, aluminium, fer, lithium, manganèse. Sur quelques points sélectionnés, des carottes profondes sont prélevées et découpées en de nombreuses couches (horizons). L'analyse des contaminants dans chacun de ces horizons et leur datation permet de retracer l'historique de la contamination sur plusieurs dizaines d'années. La campagne RNOSED-01 (juillet 2001) a porté sur le littoral nord de la Bretagne et ouest du Cotentin, de la pointe du Raz à la pointe de Barfleur. Elle a donné lieu à la collecte de 80 échantillons.

2.3. Surveillance des effets biologiques

Cette surveillance peut se faire à différents niveaux d'organisation biologique (communauté, population, individu, cellule, etc.). Des recommandations de techniques appliquées à la surveillance d'effets biologiques sont formulées au niveau international et prises en compte par le RNO. Les groupes zoologiques concernés sont la macrofaune benthique et les poissons.

L'activité RNO dans ce domaine consiste principalement à soutenir des études de faisabilité des techniques de surveillance biologique. Selon les résultats obtenus, ces techniques sont pérennisées dans le cadre du RNO ou réservées à des études ponctuelles ou locales. Actuellement, la mesure de l'activité enzymatique EROD (Ethoxyrésorufine-o-dééthylase) en routine est pratiquée dans les limandes de baie de Seine. En Méditerranée, les efforts portent depuis 1998 sur la mise au point de la mesure de quelques biomarqueurs sur des animaux sédentaires (moules).

Comme par le passé, le RNO a soutenu financièrement le suivi benthique des Pierres Noires réalisé par le Laboratoire de Biologie des Invertébrés Marins et Malacologie du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, avec le soutien de la Station Biologique de Roscoff. Cette action qui a débuté un an avant l'échouage de l'Amoco Cadiz s'intègre bien dans les objectifs de la surveillance des effets biologiques. Les résultats acquis ont été présentés dans l'édition 1996 de ce bulletin.

2.4. Extension du RNO outre-mer

Depuis plusieurs années certains départements d'outre-mer souhaitent une extension du RNO à leur littoral. Les problèmes environnementaux propres à ces régions tropicales sont souvent différents de ceux rencontrés en métropole. Des études préliminaires ont été engagées pour inventorier ces problèmes, évaluer les potentialités analytiques et logistiques locales et proposer une première stratégie de surveillance. Les premières opérations de routine (hydrologie et matière vivante) sont prévues en 2001 en Martinique et Guadeloupe. Pour la Guyane le démarrage effectif interviendra après 2001. Dans l'île de La Réunion, une étude pilote de trois ans est en cours, à l'initiative de la DIREN et avec l'assistance d'Ifremer (coordination du RNO).

2.5. Assurance de qualité

L'organisation d'intercomparaisons spécifiques, l'assistance aux laboratoires et le suivi des développements méthodologiques sont un thème permanent du RNO. La participation aux exercices de calibration est systématiquement recherchée. Ifremer et certains laboratoires partenaires sont impliqués dans le programme européen QUASIMEME (*Quality Assurance for Information from Marine Environmental Monitoring in Europe*). L'inclusion de matériel de référence certifié (CRM) dans les séries analytiques est systématique lors des analyses dans la matière vivante et le sédiment. De nombreux laboratoires bénéficient d'un ou plusieurs agréments du Ministère chargé de

l'Environnement. Les exercices auxquels ont participé les partenaires du RNO en 2000, ainsi que les CRM utilisés, sont listés dans les tableaux 3 et 4, page suivante. Ces nouveaux tableaux sont incomplets, tous les laboratoires n'ayant pas répondu à notre enquête au bouclage de cette édition. Ils seront plus exhaustifs à partir de 2002.

Tableau 3 :
Exercices d'intercomparaison
auxquels ont participé les
laboratoires partenaires du
RNO en 2000.

Laboratoire	Titre de l'exercice	Code de l'exercice	Matrice	Paramètres RNO concernés
L.M.R.A. Rouen	AGLAE	00M7-1	Eau	Cd, Cu, Pb, Zn, Hg
		00M7-2	Eau	Cd, Cu, Pb, Zn, Hg
	AGLAE	00M9-1	Sédiment	Cd, Cu, Pb, Zn, Hg
		00M9-2	Sédiment	Cd, Cu, Pb, Zn, Hg
L.A.B.O. Brest	Quasimeme Nutrient in Sea Water AQ1 428	QN 4071 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4072 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
	Quasimeme Nutrient in Sea Water AQ2 429	QN 4073 EW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4074 EW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4075 EW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
	Quasimeme Nutrient in Sea Water AQ1 451	QN 4076 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4077 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
	Quasimeme Nutrient in Sea Water AQ2 452	QN 4078 EW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4079 EW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4080 EW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
Centre d'Océanologie Marseille	Quasimeme Nutrient in Sea Water AQ1 428	QN 4071 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4072 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
	Quasimeme Nutrient in Sea Water AQ1 451	QN 4076 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
		QN 4077 SW	Eau	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
Institut Pasteur Guadeloupe	RNO/Antilles. Sels nutritifs dans l'eau de mer	H	Eau	S ⁰ / ₁₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄
		K	Eau	S ⁰ / ₁₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄
L.D.H. Martinique	RNO/Antilles. Sels nutritifs dans l'eau de mer	H	Eau	S ⁰ / ₁₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄
		K	Eau	S ⁰ / ₁₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄
Ifremer DEL / PC Nantes	Quasimeme Metal in biota	QTM046BT	Moule	Cd, Cu, Hg, Pb, Zn
	Quasimeme Metal in biota	QTM045BT	Poisson(F)	Cd, Cu, Hg, Pb, Zn
	IAEA 407	IAEA 407	Poisson(M)	Cd, Cu, Pb, Zn
Ifremer DEL / EC / EB Brest	Quasimeme Organochlorine in biota	QOR062BT	Moule	a-HCH, g-HCH, pp'DDE, pp'DDD, pp'DDT, cb28, cb52, cb101, cb105, cb118, cb138, cb153, cb180
	IAEA organochlorine compounds and petroleum hydrocarbons in fish homogenate	IAEA-406	farine de poisson	cb28, cb52, cb101, cb105, cb118, cb138, cb153, cb180

Tableau 4 :
Matériaux de référence
(CRM) utilisés par les
laboratoires partenaires du
RNO en 2000.

Laboratoire	Code du CRM utilisé	Provenance	Matrice	Paramètres RNO concernés
L.M.R.A. Rouen	SLRS 4	NIST	Eau	Cd, Cu, Pb, Zn
L.A.B.O. Brest	IAPSO Standard Sea Water	OSI	Eau	Salinité
	LGC 6013 SPIN	SPIN	Eau	NO ₃
	SPIN P/N 4400-131522	SPIN	Eau	PO ₄ , Si
Ifremer DEL / PC Nantes	CRM 278R	BCR	Moule	Cd, Cu, Hg, Pb, Zn
	SRM 2976	NIST	Moule	Ag, Cr, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
	GBW	NRCCRM	Moule	Cd, Cu, Hg, Pb, Zn
	DOLT-1	NRC	Foie de poisson	Cd, Cu, Pb, Zn
	DORM-1	NRC	Muscle de poisson	Cd, Cu, Pb, Zn
	TORT-1	NRC	Hépatode de homard	Cd, Cu, Pb, Zn
	MESS-1	NRC	Sédiment	Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn
	MESS-2	NRC	Sédiment	Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Pb, Zn
	BCSS-1	NRC	Sédiment	Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn
Ifremer DEL / EC/EB Brest	CRM 349	BCR	Huile de foie de morue	cb28, cb52, cb101, cb118, cb138, cb153, cb180, a-HCH, g-HCH, pp'DDE, pp'DDD, pp'DDT

NIST : National Institute of Standards and Technology (USA).

OSI : Ocean Scientific International Ltd. (Grande Bretagne).

SPIN : Société SPIN (Limours, France).

BCR : Bureau Communautaire de Référence (Bruxelles, Belgique).

NRCCRM : National Research Center for CRMs (Chine Populaire).

NRC : National Research Council (Canada).

2.6. Gestion des données. Publications

Depuis juillet 1996 les données des différents réseaux de surveillance dont Ifremer a la charge sont archivées dans une base moderne (QUADRIGE), regroupant notamment les données du RNO et des réseaux microbiologique (REMI) et phytoplanctonique (REPHY). Divers outils et programmes d'extraction ont été développés. L'homogénéisation des concepts et des structures permet d'envisager une utilisation plus large de cette base et d'y accueillir tous résultats provenant de prélèvements en milieu marin effectués dans le cadre de programmes structurés. En particulier les données du Réseau de Surveillance des Ports Maritimes (REPOM) y seront archivées.

Depuis 1988, les éditions successives de ce bulletin annuel présentent les résultats d'un volet particulier du RNO (voir sommaires en page de garde).

Ifremer a développé un site WEB incluant une large section consacrée à la surveillance : <http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/> On peut y trouver une présentation des réseaux gérés par Ifremer ainsi que quelques

résultats synthétiques du RNO. De plus, les bulletins RNO les plus récents sont consultables sur ce site et téléchargeables au format pdf.

Il est également possible de consulter le site du Réseau National des Données sur l'Eau (RNDE) qui présente les réseaux de surveillance à partir d'un atlas géographique : <http://www.rnde.tm.fr/>.

Depuis l'édition 2000 de ce bulletin, plusieurs publications en relation avec les techniques ou les résultats de la surveillance RNO sont parues :

CANTILLO A.Y., 1998. Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with Worldwide Mussel Watch Studies. *Mar. Poll. Bull.*, 36, (9), 712-717.

TARDIVAT J., 1999. Contamination chimique des sédiments : valorisation des données de la surveillance en Méditerranée. *Rapport de stage Ifremer 20 p. + cartes et annexes.*

MERCIER S., 2000. Morphologie des coquilles des moules du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) : Application au suivi de la contamination en mercure. *Rapport de stage. Ifremer 2000. 26 p + annexes.*

Contamination chimique des coquillages : concentrations moyennes de mercure, cadmium, cuivre, plomb et zinc dans les moules durant les périodes 1990-1994 et 1995-1997. *in Aménagement du territoire et environnement, politiques et indicateurs. MATE – IFEN – DATAR, 2000. 272 p.*

CLAISSE D., COSSA D., BRETAUDEAU-SANJUAN J., TOUCHARD G., BOMBLED B., 2001. Methylmercury in Molluscs along the French Coast. *Mar. Poll. Bull.*, 42, (4), 329-332.

Ifremer, laboratoires côtiers, 2001. Résultats de la Surveillance de la Qualité du Milieu Marin Littoral, édition 2001. *11 rapports régionaux, env. 60 p.*

De plus, la majorité des rapports sur les impacts du naufrage de l'Erika utilisent les résultats du RNO (bivalves et sédiment) comme référence avant accident ("point 0").

3. ASPECTS INTERNATIONAUX

Au plan international, le RNO s'inscrit dans le cadre de la Convention de PARIS, dite convention OSPAR qui résulte de la fusion en 1992 des anciennes Conventions de PARIS et d'OSLO.

OSPAR s'intéresse à la surveillance et à la réduction des pollutions d'origine tellurique et des immersions à partir de bateaux ou d'aéronefs. Elle a publié en septembre 2000 une évaluation majeure de la qualité du milieu marin sur la zone de la convention (un rapport global et cinq rapports sous-régionaux).

L'organisation des travaux d'OSPAR a été récemment révisée pour mieux s'adapter à la mise en œuvre des "Stratégies OSPAR" qui visent :

- Les substances dangereuses,
- Les substances radioactives,
- La lutte contre l'eutrophisation,
- La protection et la conservation des écosystèmes et de la diversité biologique de la zone maritime
- Les objectifs environnementaux et les mécanismes de gestion pour les activités offshore.

La mise en œuvre de chaque stratégie est suivie par un comité spécialisé et ses groupes de travail, et par un comité sur l'évaluation et la surveillance (ASMO) et ses groupes de travail. Parmi ceux-ci, le groupe SIME (*Concentrations, trends and effects of substances in the marine environment*) est celui qui traite les données de surveillance, dont celles du RNO. A cet effet celles-ci sont systématiquement communiquées au CIEM* qui les gère pour le compte d'OSPAR. La base de donnée du CIEM contient donc toutes les données de surveillance transmises par les pays membres. Cette base est mise à disposition des groupes de travail OSPAR lors des évaluations périodiques de l'environnement de la zone de la Convention.

**Conseil International
pour l'Exploration de
la Mer*

Le groupe SIME travaille à définir un programme de surveillance destiné à répondre à des questions bien identifiées, après avoir déterminé les critères d'évaluation des futurs résultats.

Le comité ASMO a établi la liste des problèmes d'environnement identifiés qui va permettre de définir les programmes de surveillance pour les eaux de la convention. Ces programmes portent soit sur l'ensemble de la zone, soit sur l'une ou l'autre des sous-régions qui la composent. Le RNO se trouve impliqué dans la sous-région II (Mer du Nord et Manche) et dans la sous-région IV (Golfe de Gascogne et côtes ibériques).

En Méditerranée, la Convention de Barcelone, qui est le pendant méditerranéen d'OSPAR, a commencé la mise en œuvre de la phase III du programme de surveillance MED POL.



2

L'ARGENT, LE COBALT, LE NICKEL ET LE VANADIUM DANS LES MOLLUSQUES DU LITTORAL FRANÇAIS

Nathalie ROUX, Jean-François CHIFFOLEAU et Didier CLAISSE

1. INTRODUCTION

La surveillance exercée dans le cadre du RNO ne couvre pas, loin s'en faut, l'ensemble des éléments ou substances susceptibles d'altérer la qualité de notre environnement marin. Les contaminants actuellement mesurés en routine ont été sélectionnés sur des critères tels que leur toxicité, les exigences des conventions internationales, la persistance dans le milieu, la connaissance des problèmes existants ou la faisabilité technique et financière.

Depuis plusieurs années, le Ministère chargé de l'environnement et l'Ifremer, conscients de ces limites, ont convenu d'explorer les possibilités de suivi de nouveaux contaminants. Ceci suppose parfois de mettre au point une méthode analytique utilisable en routine sur un grand nombre d'échantillons. Les informations attendues sont en premier lieu la connaissance de la répartition spatiale de ces contaminants sur le littoral, ce qui permet d'anticiper et de développer des programmes nouveaux répondant aux problèmes d'environnement identifiés ou suspectés. Des lignes de base ont ainsi été obtenues et présentées dans les éditions précédentes de ce bulletin pour le chrome, l'arsenic, le TBT, et le méthylmercure.

La présente étude porte sur **l'argent (Ag), le cobalt (Co), le nickel (Ni) et le vanadium (V)**, métaux peu étudiés malgré leur toxicité potentielle, sans doute parce qu'ils ne sont pas encore pris en compte dans les conventions internationales.

2. PRESENTATION DES METAUX ETUDIES

2.1. Argent

L'argent (Ag) présent en milieu côtier provient du lessivage des sols, de la corrosion des équipements industriels, des rejets atmosphériques issus de la combustion des déchets urbains. C'est d'ailleurs un indicateur de pollution urbaine. Mais l'origine essentielle de la contamination en milieu naturel

vient des effluents des industries photographiques qui l'utilisent sous forme de nitrate d'argent. Les traitements en station d'épuration ne sont pas toujours efficaces pour débarrasser les eaux usées de cet élément.

Dans l'océan, l'argent dissous existe à de très faibles concentrations, de l'ordre de 0,05 à 0,4 ng.l⁻¹. Des sites très contaminés comme les baies de San Francisco et de Caroline du Sud ont révélé des concentrations en argent dissous de l'ordre de 20 ng.l⁻¹.

Dans les organismes marins en milieu côtier, la littérature cite pour les USA des concentrations dans les moules de 0,01 à 58 mg.kg⁻¹ de poids sec (p.s.) et dans les huîtres de 1,8 à 11 mg.kg⁻¹ (p.s.).

Des études expérimentales ont montré que l'argent est très toxique pour les larves des mollusques. En revanche, les individus ayant dépassé le stade larvaire supportent des expositions prolongées en même temps qu'ils accumulent des quantités importantes de ce métal.

2.2. Cobalt

Le cobalt (Co) est principalement utilisé dans des alliages avec le fer et le nickel. Il entre également dans la composition des peintures en tant que pigment. Son isotope artificiel ⁶⁰Co est une importante source de rayons γ très largement utilisée comme traceur et agent radiothérapeutique. Or les stations d'épuration des eaux usées ne sont pas toujours conçues pour traiter et éliminer ce métal des effluents.

Le cobalt est un élément assez peu étudié et les données le concernant dans les environnements aquatiques sont très rares. En milieu marin, les concentrations en Co dissous sont de l'ordre de 1 à 5 ng.l⁻¹. Dans la Seine et son estuaire, des concentrations de 200 ng.l⁻¹ ont été mesurées à faible salinité.

En ce qui concerne les bivalves, des concentrations de 3 à 3,5 mg.kg⁻¹ (p.s.) en hiver et de 0,8 à 1,2 mg.kg⁻¹ (p.s.) en été ont été mesurées dans des moules du Devon en 1977 et 1978. Des prélèvements d'huîtres effectués en 1991 dans le lagon de Navachiste au Mexique ont montré des teneurs de 0,3 à 1,9 mg.kg⁻¹ (p.s.).

2.3. Nickel

Le nickel (Ni) est un constituant essentiel de la croûte terrestre (2% en masse). Il présente une forte affinité pour les ligands organiques comportant une fonction thiol (SH⁻). Les principales sources de nickel sont les eaux usées domestiques et les immersions de boues de station d'épuration ainsi que la production de métaux non ferreux. Dans les effluents bruts ou traités le nickel est principalement présent sous forme dissoute ou associé à des particules très fines. Il est donc transporté avec la masse d'eau sur de longues distances. Les apports atmosphériques sont aussi importants. Ils proviennent de la combustion du charbon et du pétrole, de la métallurgie et de la combustion du bois.

Les rejets vers l'atmosphère sont évalués entre 24 000 et 87 000 tonnes de nickel par an auxquelles il faut ajouter 26 000 tonnes issues de l'activité volcanique et de l'érosion éolienne.

Les concentrations en nickel dans les océans présentent une grande variabilité liée aux processus biogéochimiques dans lesquels cet élément est impliqué. Elles varient de 0,12 à 0,70 $\mu\text{g.l}^{-1}$ avec une moyenne de 0,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ sur l'ensemble des océans et des mers du globe. En milieu côtier, les teneurs sont généralement supérieures. Les concentrations en phase dissoute sont de l'ordre de 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans la Seine et de 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans le Rhône. Dans les matières en suspension de la Gironde on a mesuré une concentration de 50 mg.kg^{-1} , et dans la Seine et le Rhône de l'ordre de 30 mg.kg^{-1} .

Dans les mollusques, les teneurs en nickel sont comprises entre 1 et quelques dizaines de mg.kg^{-1} . Aux Etats-Unis, le Mussel Watch relève des teneurs moyennes dans les moules de 1,9 mg.kg^{-1} (p.s.) avec un maximum de 3,5 mg.kg^{-1} (p.s.) et autour de 1,8 mg.kg^{-1} (p.s.) pour les huîtres avec un maximum de 3,4 mg.kg^{-1} (p.s.). Au nord du territoire australien, des concentrations variant de 0,36 à 0,44 mg.kg^{-1} (p.s.) ont été trouvées dans des huîtres.

Des anomalies du développement larvaire ont été observées chez l'huître à la concentration de 349 $\mu\text{g.l}^{-1}$ de sulfate de nickel et de 891 $\mu\text{g.l}^{-1}$ chez la moule.

2.4. Vanadium

Le vanadium (V) naturel contenu dans l'océan provient principalement de l'activité volcanique et de l'érosion de la croûte terrestre. Les sources anthropiques sont fluviales et atmosphériques. Le vanadium est présent à hautes concentrations dans les effluents des industries produisant de l'oxyde de titane. Il est ainsi apporté un flux de 317 tonnes par an de vanadium en Baie de Seine. On estime que les fleuves introduisent chaque année 312 000 tonnes de vanadium dans l'océan. Les apports atmosphériques proviennent de la combustion des matières fossiles. Par exemple, le pétrole brut d'Arabie Saoudite ou du Koweït contient entre 29 et 60 mg de vanadium par kilogramme de pétrole. Ce flux anthropique apporte de 12 000 à 24 000 tonnes par an, dont 10 à 15% aboutissent à la mer par les pluies. On a estimé que la contribution du vanadium anthropique dans les émissions de particules représentait environ 53% de la charge totale en vanadium dans l'atmosphère.

Les concentrations en vanadium dissous dans l'océan varient approximativement entre 1 et 3 $\mu\text{g.l}^{-1}$. On a relevé dans les eaux profondes du Golfe du St Laurent une moyenne de 1,22 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et dans l'océan Atlantique Nord de 1,19 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Des concentrations variant de 1,2 à 1,8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans la mer des Sargasses et de 1,53 à 2,03 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans l'océan Pacifique ont été déterminées. Les rares études menées en milieu côtier font état de concentrations très variables (de 0,61 $\mu\text{g.l}^{-1}$ à 7,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans la Mer Noire près des côtes).

Le vanadium est accumulé par un grand nombre d'organismes marins mais seule une faible proportion est assimilée. De plus, il existe une régulation métabolique malgré une épuration très lente.

Le vanadium est connu pour être un inhibiteur potentiel de certaines activités enzymatiques. La concentration létale sur 9 jours pour la moule a été évaluée à 65 mg.l⁻¹.

3. METHODES

Les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage des métaux courants du RNO ont dû être adaptées à la mesure des quatre nouveaux éléments. Les méthodes finalement adoptées font appel à la spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite, avec correction par effet Zeeman, après minéralisation par attaque nitrique. Les conditions de minéralisation et de mesure peuvent varier d'un métal à l'autre. La description détaillée de ces méthodes dépasse le cadre de ce bulletin.

Les limites de détection sont de 0,006 mg.kg⁻¹ pour l'argent et le vanadium, de 0,009 mg.kg⁻¹ pour le cobalt et de 0,012 mg.kg⁻¹ pour le nickel.

Pour l'argent, le cobalt et le nickel, les performances des méthodes ont été vérifiées grâce à l'utilisation des matériaux de référence certifiés (CRM) suivants : DOLT-1 et DOLT-2 du Conseil National de Recherche du Canada, GBW 08 571 de l'Institut National d'Océanographie de Chine Populaire et NIST 29 76 de l'Institut International des Standards et de la Technologie des USA. Le marché ne propose pas de tels CRM pour le vanadium. Les performances mesurées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

	Argent (mg.kg ⁻¹ , p.s.)	Cobalt (mg.kg ⁻¹ , p.s.)	Nickel (mg.kg ⁻¹ , p.s.)
Valeur certifiée sur DOLT-1	-	0,157 ± 0,037	0,26 ± 0,06
Moyenne des valeurs mesurées sur DOLT-1	-	0,19	0,261
Valeur certifiée sur DOLT-2	0,608 ± 0,032	0,24 ± 0,05	-
Moyenne des valeurs mesurées sur DOLT-2	0,70	0,16	-
Valeur certifiée sur NIST 2976	0,011 ± 0,005	-	-
Moyenne des valeurs mesurées sur NIST 2976	0,013	-	-
Valeur certifiée sur GBW 08 571	-	0,94 ± 0,06	1,03 ± 0,13
Moyenne des valeurs mesurées sur GBW 08 571	-	0,83	0,96

Tableau 1 : concentrations mesurées sur les matériaux de référence.

4. PRESENTATION DES RESULTATS : NIVEAUX DE PRESENCE

Les échantillons de moules et d'huîtres analysés sont ceux du programme RNO courant. Les résultats présentés ici portent tous sur les échantillons du premier trimestre 1999 afin de pouvoir comparer la répartition spatiale des quatre métaux le long du littoral français. Cependant, pour l'argent et le nickel, les échantillons du second trimestre ont aussi été analysés. Cette deuxième série de résultats ne sera pas exploitée ici. Les concentrations mesurées pour chaque point de prélèvement sont représentées dans les figures 1 à 4. La présentation adoptée est la même que dans les éditions antérieures de ce bulletin pour les contaminants classiques du RNO. Les résultats relatifs aux moules sont représentés en rouge, ceux relatifs aux huîtres en bleu. Pour l'argent, le nickel et le cobalt, les échelles sont différentes selon les espèces et sont portées de la même couleur que la série concernée, sur l'axe horizontal supérieur pour les moules et sur l'axe horizontal inférieur pour les huîtres.

En effet, les capacités de bioaccumulation sont différentes d'une espèce à l'autre pour un même métal. Comme pour d'autres métaux (cadmium, cuivre, zinc) ceci interdit la comparaison directe des niveaux de présence mesurés dans les moules et les huîtres. Contrairement aux métaux mesurés par le RNO depuis plusieurs années, le recul manque ici pour évaluer précisément ces différences. Le facteur de conversion choisi a été tiré des données brutes en comparant les moyennes entre moules et huîtres après élimination des valeurs extrêmes. Dans ces conditions on peut avancer que le rapport de bioaccumulation entre les huîtres et les moules est d'environ 25 pour l'argent, 0,5 pour le nickel et le cobalt et de 1 pour le vanadium. En tenant compte de ces facteurs nous avons utilisé des échelles de concentrations différentes entre les moules et les huîtres afin de rendre les niveaux de présence visuellement comparables d'une espèce à l'autre.

5. COMMENTAIRE

5.1. Argent

La répartition de l'argent sur le littoral est très hétérogène. La moyenne dans les moules est de $0,53 \pm 1,35 \text{ mg.kg}^{-1}$ * et de $6,11 \pm 4,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les huîtres. Dans les moules, la plus forte concentration rencontrée est 725 fois plus élevée que le minimum mesuré. Pour les huîtres ce rapport est de 26. Une forte contamination par l'argent est ainsi mise en évidence en Normandie, particulièrement en estuaire et dans le panache de la Seine. Les concentrations les plus fortes sont mesurées dans les moules de Vaucottes dans le Pays de Caux ($7,25 \text{ mg.kg}^{-1}$). La rade de Lorient, la Loire, le littoral charentais et la Gironde présentent également des niveaux élevés. En Méditerranée les concentrations sont plus homogènes et dans l'ensemble assez faibles. Seul le littoral Est de l'île de Pomègues, face à Marseille, présente une concentration 170 fois plus élevée que le minimum rencontré dans les moules. Les résultats du second trimestre 1999 ne confirment pas cette valeur.

* Tous les résultats de cette étude sont exprimés par rapport au poids sec (chair lyophilisée).

5.2. Cobalt

La répartition du cobalt sur le littoral est beaucoup plus homogène que celle de l'argent comme le montrent les faibles écarts types observés. La moyenne dans les moules est de $0,68 \pm 0,37 \text{ mg.kg}^{-1}$ et de $0,37 \pm 0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les huîtres. Seuls quelques points isolés montrent des concentrations significativement supérieures à ces moyennes : l'estuaire de la Vilaine (Er fosse, $1,32 \text{ mg.kg}^{-1}$, moules), l'embouchure de la Seudre (Mus de Loup, $0,57 \text{ mg.kg}^{-1}$, huîtres), la Gironde ($0,53$ à $0,63 \text{ mg.kg}^{-1}$, huîtres) et les étangs de Leucate et Bages dans le Roussillon ($1,98$ et $2,08 \text{ mg.kg}^{-1}$, moules).

5.3. Nickel

La moyenne des concentrations en nickel est de $1,81 \pm 0,95 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les moules et de $1,17 \pm 0,53 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les huîtres. Ici encore, seuls quelques points isolés montrent des niveaux significativement supérieurs à ceux du reste du littoral : l'estuaire de la Vilaine (Er fosse, $4,66 \text{ mg.kg}^{-1}$, moules), le littoral vendéen (Talmont, $2,17 \text{ mg.kg}^{-1}$, huîtres), la Gironde ($1,60$ à $2,63 \text{ mg.kg}^{-1}$, huîtres) et l'étang de Bages dans le Roussillon ($6,06 \text{ mg.kg}^{-1}$, moules).

5.4. Vanadium

Il n'y a pas de différence significative de bioaccumulation entre moules et huîtres pour le vanadium. La figure 4 utilise donc la même échelle pour les deux bivalves. La répartition du vanadium sur le littoral français est relativement homogène avec une moyenne dans les moules de $1,45 \pm 0,64 \text{ mg.kg}^{-1}$ et de $1,26 \pm 0,63 \text{ mg.kg}^{-1}$ dans les huîtres. Un seul point se détache nettement du reste du littoral, la pointe du Roselier en baie de Saint-Brieuc ($4,15 \text{ mg.kg}^{-1}$, moules). Rappelons qu'il n'existe pas de matériel de référence certifié pour le vanadium et qu'il convient donc de considérer ces résultats avec prudence.



Figure 1 : Teneurs en argent dans les moules et les huîtres du littoral français en 1999 (mg.kg⁻¹, p.s.).

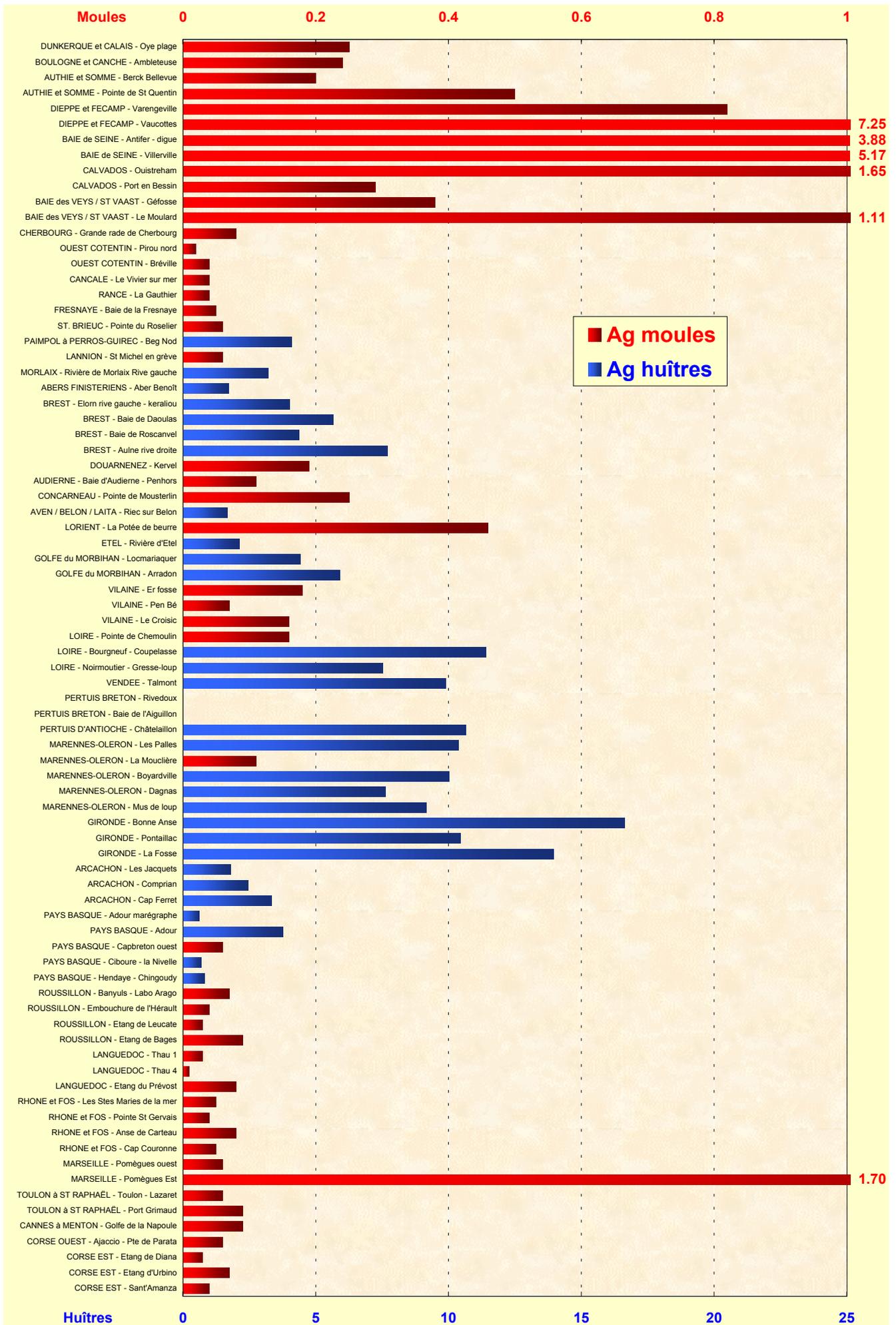


Figure 2 : Teneurs en cobalt dans les moules et les huîtres du littoral français en 1999 (mg.kg⁻¹, p.s.).

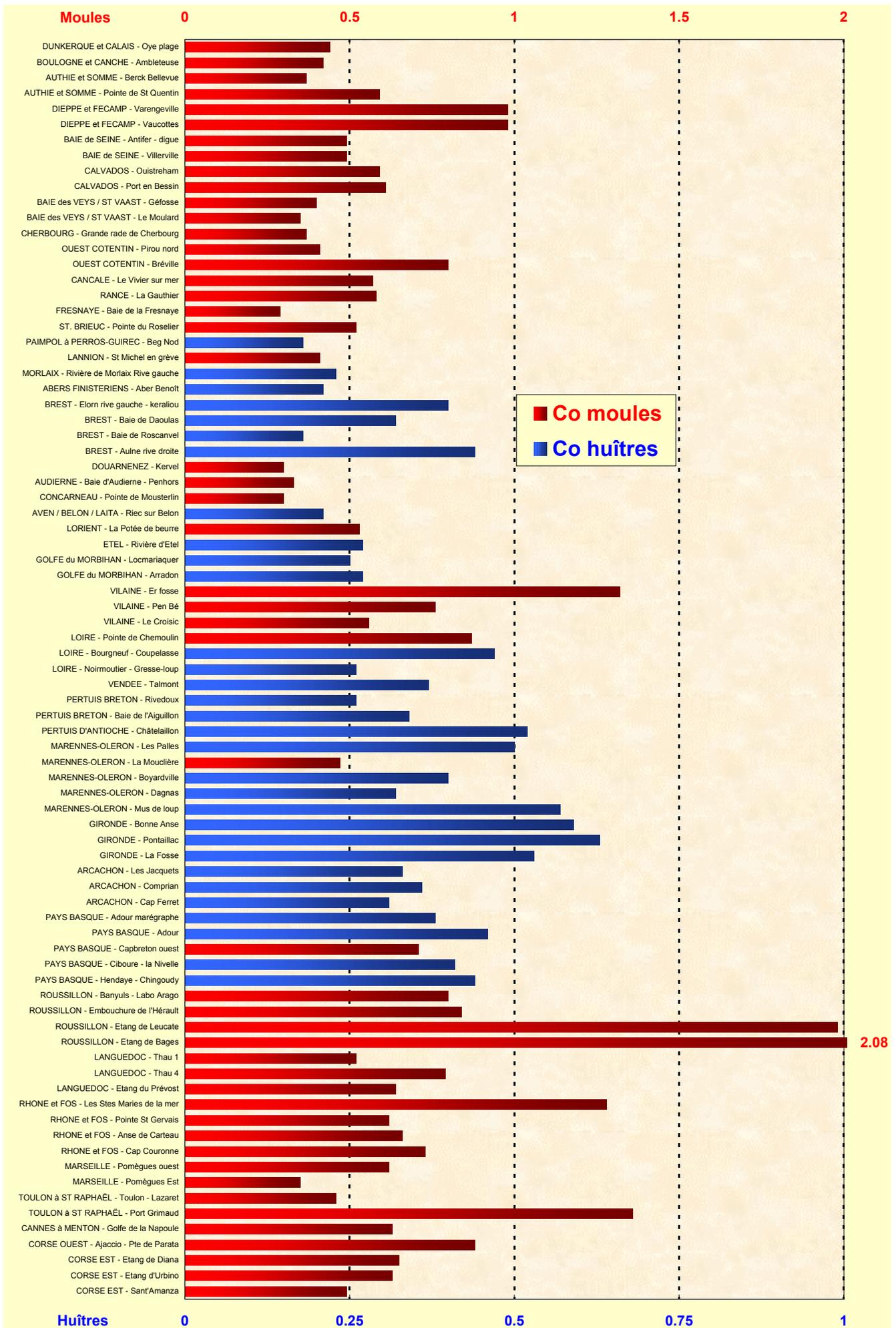


Figure 3 : Teneurs en nickel dans les moules et les huîtres du littoral français en 1999 (mg.kg⁻¹, p.s.).

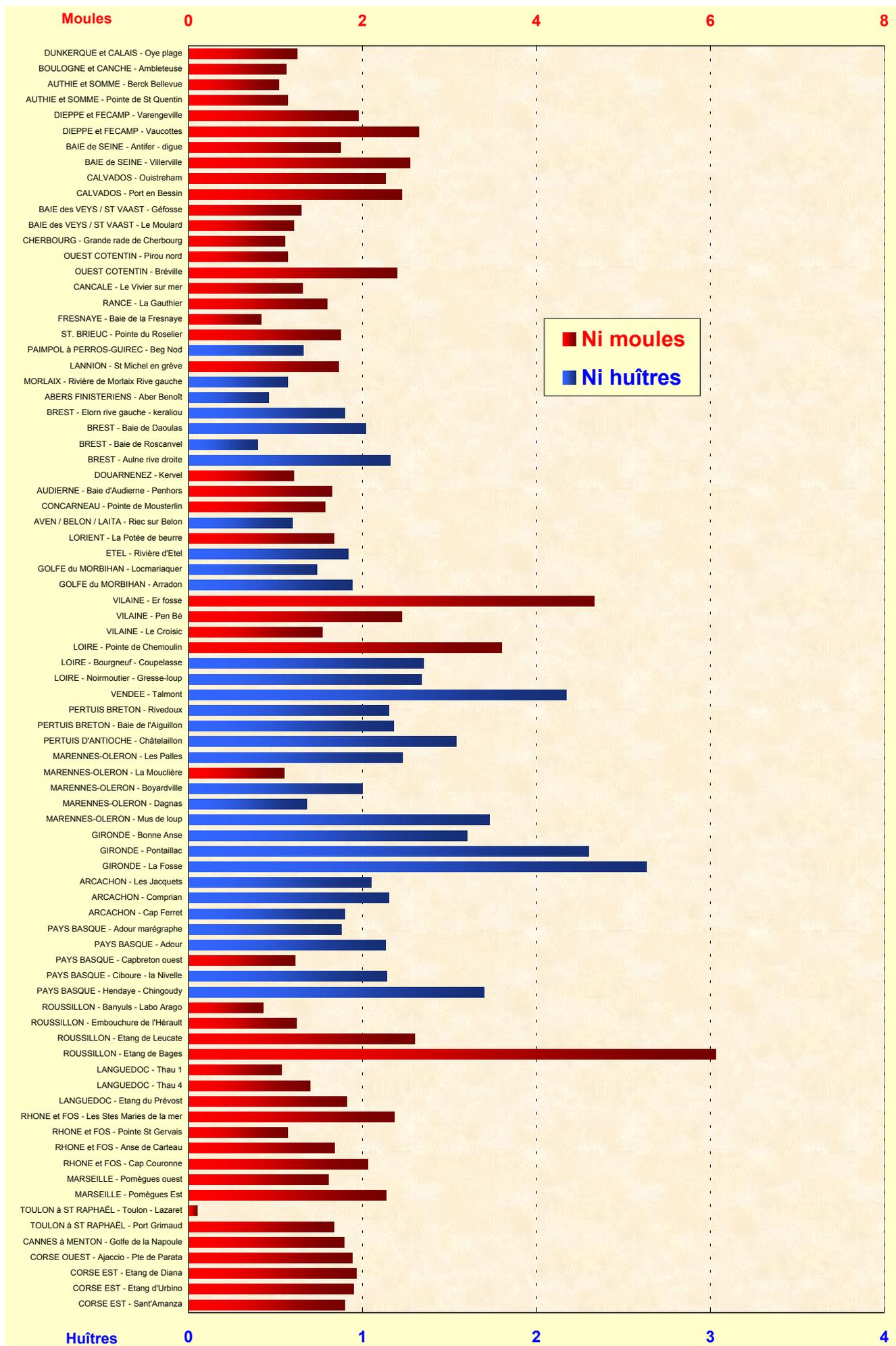
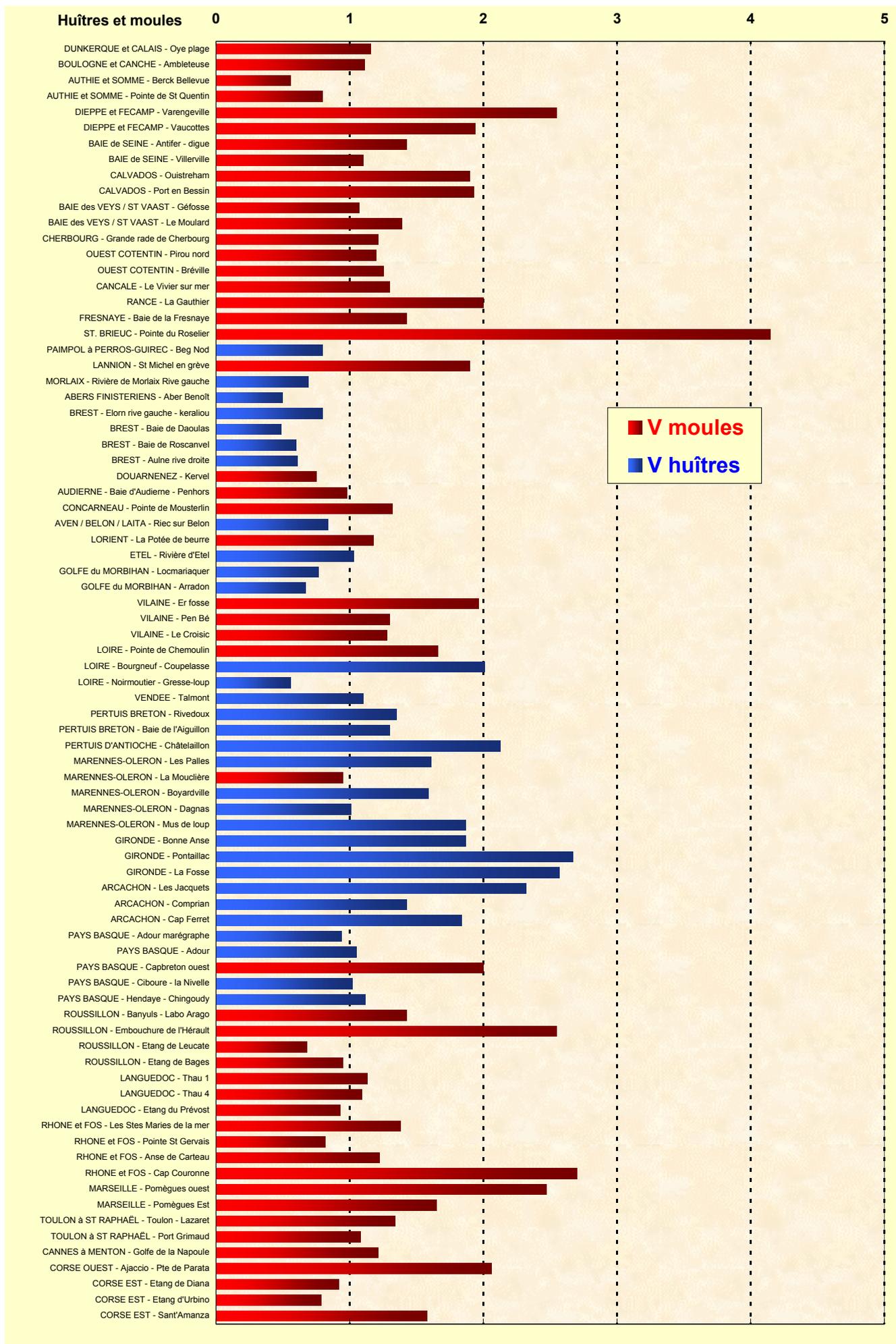


Figure 4 : Teneurs en vanadium dans les moules et les huîtres du littoral français en 1999 (mg.kg⁻¹, p.s.).



3

LES CAROTTES SEDIMENTAIRES, MEMOIRE DE LA CONTAMINATION

Bernard BOUTIER et Didier CLAISSE

1. INTRODUCTION

La surveillance des contaminants dans le sédiment peut s'exercer sur les niveaux superficiels, et donner ainsi une vue spatiale de l'état de contamination de la zone étudiée. Un autre objectif des programmes de surveillance est de décrire l'évolution temporelle de cet état. Un des moyens d'atteindre cet objectif est d'étudier la répartition des contaminants dans les couches profondes du sédiment prélevées par carottage. Si les dépôts n'ont pas été trop perturbés et si les contaminants n'ont pas migré en phase dissoute sous l'action des remaniements physico-chimiques (diagénèse), les profils obtenus rendent compte de la contamination des apports au sédiment au cours du temps. La "datation" des couches sédimentaires analysées permet de replacer ces phénomènes dans leur époque historique. Cette technique permet rétrospectivement de connaître l'évolution de la contamination d'un site depuis un passé plus ou moins lointain, alors même qu'aucune surveillance n'était exercée à cette époque.

Depuis 1994 le prélèvement de carottes de ce type dans des sites choisis est inclus dans les campagnes RNOSED. Cette étude présente les résultats obtenus sur des carottes prélevées en Méditerranée lors des campagnes de 1994 et 1995, à bord du navire océanographique de l'Ifremer "L'Europe".

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Echantillonnage

Cinq carottes seront exploitées ici, prélevées le long du littoral méditerranéen français. Deux au cours de la campagne RNOSED-94, (94-40 et 94-21), trois au cours de la campagne RNOSED-95 (95-19, 95-21, et 95-09A). La figure 1, page suivante, présente les positions de ces carottes. Leurs coordonnées exactes sont indiquées ci-dessous :

94-40	94-21	95-19	95-21	95-09A
43° 40,40' N	43° 15,00' N	43° 13,25' N	43° 22,00' N	42° 59,70' N
7° 16,10' E	4° 48,00' E	4° 22,00' E	3° 59,90' E	3° 06,40' E



Figure 1 : positions des carottes sédimentaires.

Les carottes ont été prélevées à l'aide d'un carottier boîte de type Reineck, équipé d'une boîte à pan coulissant, ce qui permet une découpe précise des différents horizons. Le traitement et le conditionnement des échantillons ont été décrits dans l'édition 1998 de ce bulletin.

2.2. Etude géochronologique.

Principe

L'étude géochronologique a été réalisée en utilisant le plomb 210 et le césium 137. Le ^{210}Pb est formé par la désintégration dans le sédiment du ^{226}Ra , et par la désintégration dans la colonne d'eau et dans l'atmosphère du ^{222}Rn . Le ^{210}Pb formé par le second processus s'associe très vite aux particules et sédimente avec elles. Il constitue le ^{210}Pb en excès utilisé pour la datation. En admettant que la concentration en ^{210}Pb en excès ne varie pas

au cours du temps dans le sédiment en cours de dépôt, on peut utiliser sa loi de décroissance exponentielle en fonction du temps pour évaluer le taux de sédimentation sur une carotte donnée.

Si le taux de sédimentation est constant et si le sédiment n'est pas perturbé, il existe une relation linéaire entre la profondeur Z d'un horizon donné et l'âge t de cet horizon (temps écoulé entre le dépôt de cet horizon et le prélèvement) : $Z = Kt$, K étant le taux de sédimentation.

La désintégration du ^{210}Pb en excès suit une cinétique d'ordre 1. L'activité A du ^{210}Pb dans un horizon particulier au cours de son enfouissement est donc décrite par $dA = \lambda A dt$ où A est l'activité du ^{210}Pb et λ sa constante de désintégration. La résolution de cette équation donne $\ln A = \lambda t + C$. Sous l'hypothèse d'un dépôt non perturbé, on peut exprimer l'activité du ^{210}Pb par $\ln a = \lambda Z / K + C$. Cette relation peut être transformée en remplaçant λ par $T_{1/2}$ (demi-vie) : $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$. On utilise aussi habituellement les logarithmes décimaux. L'équation devient :

$$\log A = \frac{\log 2 \times Z}{T_{1/2} \times K} + C' = R \times Z + C'$$

Dans toute couche de sédiment non perturbée où l'on observe ce type de relation, ou bien une régression linéaire significative entre la profondeur des horizons dans le sédiment et le log de l'activité du ^{210}Pb en excès, on peut calculer le taux de sédimentation : $K = \log 2 / (R \times T_{1/2})$ où R est la pente de la droite de régression.

Le ^{137}Cs a été introduit dans l'environnement par l'homme en 1952. L'horizon le plus profond d'une carotte contenant encore du ^{137}Cs se trouvait donc à la surface du sédiment en 1952 ou, s'il existait une couche bioturbée, il se trouvait à la base de cette couche.

Mesures.

Tous les éléments nécessaires à l'étude géochronologique ont été mesurés par spectrométrie gamma au Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement de l'Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire (IPSN), à Orsay. Le ^{210}Pb est caractérisé par son émission gamma à 46,5 keV, ^{214}Bi à 609,3 keV, ^{214}Pb à 351,9 keV, ^{137}Cs à 661,7 keV. Le ^{210}Pb en excès est obtenu en soustrayant au ^{210}Pb total la moyenne du ^{214}Bi et du ^{214}Pb .

Les contaminants métalliques ont été mesurés selon les méthodes décrites dans l'édition 1998 de ce bulletin.

3. CONCENTRATIONS DE REFERENCE.

A partir du tableau 1 qui regroupe les concentrations observées dans les niveaux les plus profonds des carottes 94-40, 95-19, 95-21, et les concentrations considérées comme naturelles dans différents types de sédiments, nous avons établi pour chaque élément les concentrations au-delà desquelles un sédiment fin peut être considéré comme soumis à des apports anthropiques.

Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	Régions	Sources
17	84	-	22	-	Humber	Middleton et Grant. 1990
22	103	-	37	0.067	Wadden sea	Kramer <i>et al.</i> 1991
17	110	0.08	26	0.04	Côtes norvégiennes	Données NSTF/JMG
15	49	0.2	23	-	Rade de Venise	Donazzolo <i>et al.</i> 1984
20 – 30	60 – 85	-	-	-	Mer Ligure	Cauwet et Monaco 1982
15 ± 5	50 ± 5	0.15 ± 0.15	25 ± 5	-	Estimation du bruit de fond méditerranéen	Whitehead <i>et al.</i> 1984
25-36	70-95	0.06-0.08	17-21	-	Maroc (Baie d'Al Hoceima)	Ifremer - données non publiées
20	88	0.12	25.7	0.03	Carotte 95-19	Cette étude
18	85	0.11	26.1	0.03	Carotte 95-21	Cette étude
24	83	0.14	43	0.06	Carotte 94-40 (20.5 cm)	Cette étude
23	81	0.12	36	0.07	Carotte 94-40 (23.5 cm)	Cette étude

Tableau 1 : concentrations de référence en métaux dans des sédiments fins de différentes origines (mg.kg⁻¹).

Pour le mercure, le bruit de fond géochimique est estimé à 0,05 mg.kg⁻¹ pour du sédiment fin d'après les valeurs de la bibliographie et les mesures faites sur les horizons profonds des carottes. Cependant ces niveaux profonds montrent des concentrations en carbone organique, pour lequel le mercure présente une grande affinité, plus faible au fond que dans les horizons supérieurs. Il est donc possible que dans ces horizons des concentrations supérieures en mercure puissent être en partie expliquées par une concentration plus forte en matière organique. Nous avons donc adopté 0,1 mg.kg⁻¹ comme valeur limite au-delà de laquelle une contamination peut être suspectée dans un sédiment fin. Pour les mêmes raisons, nous avons considéré que des concentrations ne dépassant pas 0,15 mg.kg⁻¹ de cadmium, 30 mg.kg⁻¹ de plomb, 30 mg.kg⁻¹ de cuivre et 90 mg.kg⁻¹ de zinc ne traduisaient pas de contamination significative pour les sédiments fins des horizons supérieurs.

4. APPLICATION ET RESULTATS

L'ensemble des données brutes est présenté en annexe dans les tableaux 2 et 3, pages 38 et 39. Les profils de quelques paramètres normalisateurs (granulométrie, carbone organique, aluminium) sont regroupés dans la figure 7, page 37. Les profils des métaux et du ²¹⁰Pb en excès sont associés avec le commentaire pour chaque carotte, dans les figures 2 à 6.

L'exploitation de ce genre de données n'est pas une activité de routine, bien que le résultat en soit une indication relevant de la surveillance du milieu. De nombreux facteurs peuvent perturber la compréhension des phénomènes observés et interdire une présentation simplifiée de la démarche suivie. La présentation de la partie datation pourra donc sembler ardue. Elle est néanmoins indispensable pour qui voudra comprendre les phénomènes interprétés ici. Pour les cinq carottes examinées le plan sera identique :

- Description des caractéristiques de la carotte
- Datation des horizons
- Commentaire par métal
- Figures

Carotte 94-40 (baie de Nice)

Cette carotte a été prélevée le 6 novembre 1994 en baie de Nice par 550 m de fond et mesurait 26 cm de hauteur. Le pourcentage de particules inférieures à 63 µm est compris entre 90 et 100 %, croissant continûment de la surface vers le fond. On a observé en surface (premier mm) une couche claire non consolidée qui provenait sans doute des crues récentes du Paillon. Nous n'en n'avons pas tenu compte dans cette présentation. Hormis cette couche particulière, le premier cm est constitué de vase molle oxygène. Dès la subsurface (1 à 2 cm) on observe des traces d'anoxie, visibles jusqu'au fond. Les concentrations en manganèse varient peu (237 à 291 mg.kg⁻¹). On observe la présence d'un ver à 5cm et d'autres vers autour de 14 cm.

Le ²¹⁰Pb en excès présente un profil en deux parties (figure 2a) : entre la surface et 10 cm, on observe une décroissance faible, d'allure linéaire. Entre 10 cm et le fond de la carotte, le ²¹⁰Pb décroît beaucoup plus vite. On observe sur le niveau le plus profond une activité supérieure en ²¹⁰Pb qui ne s'explique pas par la granulométrie. Nous n'avons pas pris cet horizon en considération pour l'interprétation du profil.

Entre la surface et 10 cm la relation entre ²¹⁰Pb et la profondeur d'un horizon est :

$$\log {}^{210}\text{Pb} = - 0,0255 Z + 2,031 \quad (R^2 = 0,83)$$

On déduit de cette équation un taux de sédimentation apparent :

$$S = 0,30103 / (0,0255 \times 22,2) = 0,5 \text{ cm/an.}$$

A partir de 10 cm, la relation entre ²¹⁰Pb et la profondeur d'un horizon est :

$$\log {}^{210}\text{Pb} = - 0,107 Z + 3,0146 \quad (R^2 = 0,93)$$

On déduit de cette équation un taux de sédimentation apparent :

$$S = 0,30103 / (0,107 \times 22,2) = 0,13 \text{ cm/an.}$$

On peut évaluer la vraisemblance de cette hypothèse en utilisant le ¹³⁷Cs. Cet élément a été introduit dans l'environnement par l'homme à partir de 1952. Un horizon qui n'en contient pas est donc forcément antérieur à 1952 et, dans le cas où il existe une zone bioturbée, on peut affirmer que cet horizon se trouvait déjà hors de cette zone en 1952, soit 42 ans avant le prélèvement de la carotte.

Les 10 premiers cm représentent 20 ans de sédimentation. Les 22 ans suivants sont représentés par 22 x 0,13 = 2,9 cm. On ne devrait donc pas trouver de ¹³⁷Cs en dessous de 13 cm. Or ce n'est qu'à partir de 19 cm qu'il devient non mesurable. Le mécanisme de dépôt envisagé n'est donc pas vraisemblable.

La faible variation des activités en ²¹⁰Pb sur les 10 premiers centimètres peut être expliquée par l'action d'organismes fouisseurs (vers), qui homogénéisent partiellement le sédiment de cette couche. La rupture de pente observée à 10 cm correspond à la sortie de la couche bioturbée. La décroissance de ²¹⁰Pb en excès ne traduit plus alors que l'enfouissement des horizons en fonction du temps.

Dans le cadre de ce modèle (une couche bioturbée épaisse de 10 cm au-dessus d'une couche non perturbée), en 1952 un horizon situé juste au-dessous de la couche bioturbée (10-11 cm) n'aura pas reçu de ^{137}Cs . Au cours des 42 ans qui ont suivi, il a été enfoui de $42 \times 0,13 = 5,5$ cm.

L'horizon le moins profond présentant des teneurs non mesurables en ^{137}Cs devrait donc se trouver entre 16 et 17 cm. Or, on observe la disparition du ^{137}Cs sur la couche comprise entre 19 et 22 cm, ce qui peut indiquer une légère sous estimation du taux de sédimentation.

On interprète la carotte 94-40 comme une succession de deux couches : une couche perturbée sur 10cm, contenant un sédiment partiellement homogénéisé sur $100 / 1,3 = 77$ ans, surmontant une couche non perturbée. Le taux de sédimentation est de 1,3 mm/an. La hauteur totale de la carotte correspond donc à $23,5 / 0,13 = 180$ ans de dépôt. Le dernier horizon de la carotte est situé entre 23 et 24 cm. Il a donc quitté la zone bioturbée 100 ans avant 1994 c'est à dire vers 1894. Par ailleurs la couche bioturbée étant de 10 cm, ce niveau profond a été affecté par les apports des 80 ans précédant cette date.

Mercure

Les deux horizons les plus profonds présentent des concentrations comparables au bruit de fond géochimique (0,06 à 0,07 mg.kg⁻¹). Une augmentation est ensuite perceptible entre les niveaux 17 et 14 cm. Le niveau 17 a quitté la zone bioturbée vers 1940. Cependant, compte tenu du fait que la couche mélangée est très épaisse et que le mélange est intense, l'augmentation des apports en mercure est certainement intervenue bien avant qu'elle ne soit détectable dans le sédiment sous jacent. Après une période de stabilité, la concentration décroît à partir de 5 cm dans la couche bioturbée, ce qui traduit une forte diminution des apports, puisque ce signal n'est pas totalement masqué par le mélange provoqué par les organismes. Les concentrations superficielles restent cependant nettement supérieures aux valeurs naturelles observées sur les horizons profonds.

Plomb

Les concentrations en plomb croissent du fond de la carotte à l'horizon 12 cm. Après de brusques variations observées à la limite de la couche bioturbée, elles diminuent très faiblement jusqu'à la surface, ce qui ne traduit pas une baisse significative des apports.

Les concentrations observées sur le fond de la carotte (36 mg.kg⁻¹) semblent un peu plus élevées que les valeurs naturelles, ce qui paraît en contradiction avec les données de datation, qui situent cet horizon à l'abri des apports industriels, puisqu'il aurait quitté la couche perturbée à la fin du siècle dernier. Les valeurs observées dans les horizons supérieurs traduisent une contamination chronique.

Cadmium

La concentration de 0,12 mg.kg⁻¹ observée dans l'horizon le plus profond est compatible avec les niveaux considérés comme naturels pour les sédiments fins. Le profil de cadmium évolue en deux épisodes. Le premier, situé entre

23 et 12 cm, voit les concentrations augmenter de 0,12 à 0,2 mg.kg⁻¹. Le second, situé entre 10 cm et la surface, voit les concentrations passer de 0,1 à 0,2 mg.kg⁻¹. La discontinuité observée entre les horizons 10 et 12 est très marquée et ne s'explique pas par les caractéristiques générales de la carotte.

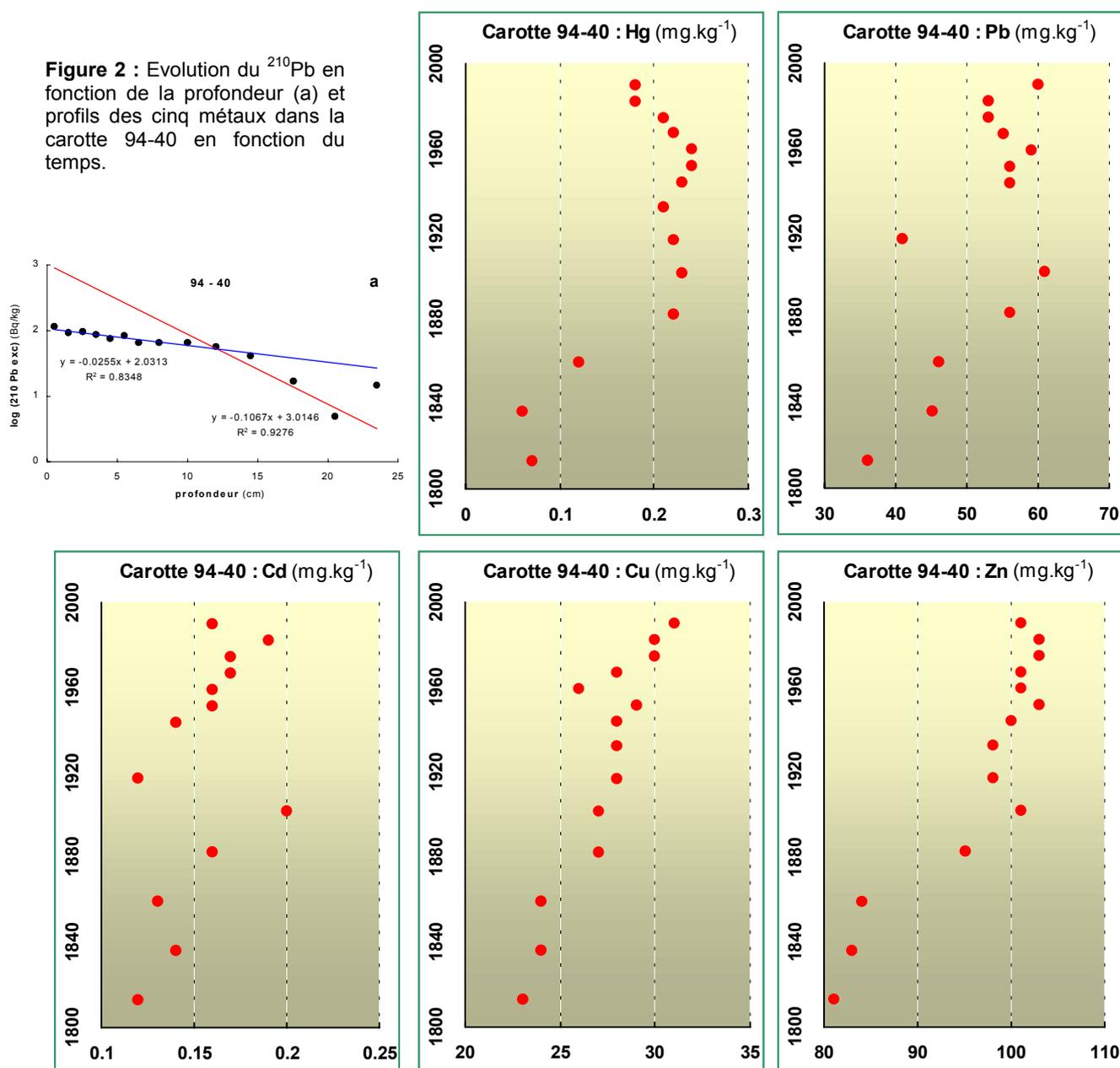
Cuivre

Les concentrations des niveaux profonds (23 mg.kg⁻¹) sont de l'ordre des valeurs naturelles. Elles augmentent régulièrement du fond vers la surface malgré une discontinuité à la base de la couche perturbée. Les concentrations superficielles restent modérées (31 mg.kg⁻¹), ce qui traduit l'installation progressive d'une faible influence anthropique.

Zinc

Les concentrations en zinc passent de 81 à 101 mg.kg⁻¹ entre le fond et la surface de la carotte, ce qui est peu différent des teneurs naturelles et traduit une très faible influence anthropique.

Figure 2 : Evolution du ²¹⁰Pb en fonction de la profondeur (a) et profils des cinq métaux dans la carotte 94-40 en fonction du temps.



Carotte 94-21 (Grand Rhône)

Prélevée le 30 octobre 1994 au large de l'embouchure du Grand Rhône sur des fonds de 50 m, cette carotte mesure 32 cm et présente une granulométrie totalement homogène, avec plus de 99% de particules inférieures à 63 µm sur tous les niveaux. La couche supérieure comprise entre 0 et 10 cm est perturbée, comme le montre l'allure verticale de la courbe $\log^{210}\text{Pb}$ / profondeur (figure 3a). Entre 12 et 27 cm l'activité du ^{210}Pb en excès décroît selon l'équation :

$$\log^{210}\text{Pb} = -0,0369 Z + 2,5262 \quad (R^2 = 0,95)$$

On tire de cette relation un taux de sédimentation apparent de :

$$0,30103 / (22,2 \times 0,0369) = 0,37 \text{ cm / an.}$$

Nous n'avons pas tenu compte de la valeur plus élevée obtenue sur le niveau le plus profond qui ne s'explique ni par une granulométrie plus fine ni par une contamination de l'horizon profond par des sédiments superficiels lors de la fermeture du carottier.

Si nous admettons que l'épaisseur de la couche bioturbée était également de 10 cm en 1952, l'horizon situé à 11 cm à cette époque n'a pas pu recevoir de ^{137}Cs . Depuis cette date, il a été enfoui de : $0,37 \times (1994 - 1952) = 16 \text{ cm}$. On devrait donc observer la disparition du ^{137}Cs à 26cm. Or on trouve du ^{137}Cs sur toute la longueur de la carotte, jusqu'à 30 cm. Ceci montre que le taux de sédimentation de 0,37 cm/an est sans doute sous estimé, et que la carotte est constituée de matériel récent. Compte tenu de ces données, on peut seulement dire que tous les horizons ont subi une influence postérieure à 1952, que le sens des profondeurs croissantes correspond aux âges croissants, et qu'il existe entre la surface et 10 cm une couche bioturbée. La figure 3 ne portera donc en ordonnée que les profondeurs et non des dates.

Mercure.

Entre les horizons 30 et 20 cm les concentrations passent de 0,54 à 0,75 mg.kg^{-1} , ce qui montre une contamination certaine et croissante sur ces horizons, en accord avec le caractère récent des sédiments et la proximité du Grand Rhône. A partir de 20cm, les concentrations décroissent pour atteindre 0,3 mg.kg^{-1} en surface, ce qui reste une valeur élevée.

Plomb.

Les concentrations en plomb passent de 46 à 63 mg.kg^{-1} entre 30 et 14 cm, puis diminuent entre 14 cm et la surface jusqu'à 50 mg.kg^{-1} . Toutes ces valeurs montrent une contamination chronique par le plomb.

Cadmium

Comprises entre 0,23 et 0,27 mg.kg^{-1} dans les horizons situés entre 30 et 12 cm elles marquent une contamination modérée de ces niveaux. Les horizons moins profonds présentent des concentrations plus faibles (0,16 à 0,20 mg.kg^{-1}) qui semblent indiquer une réduction des apports.

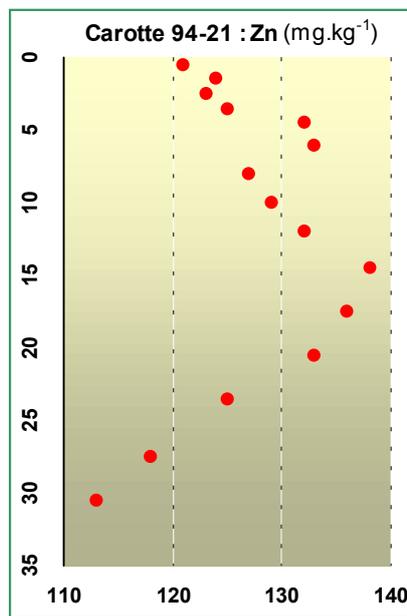
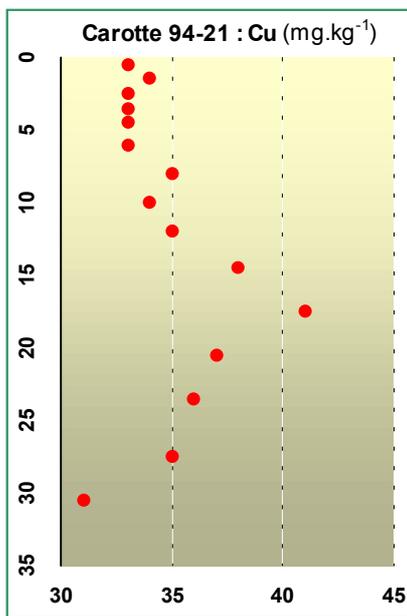
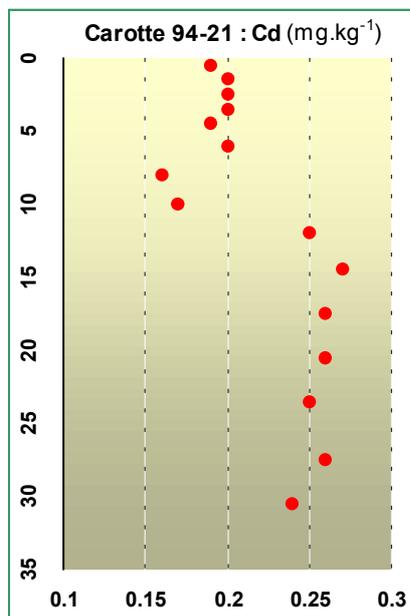
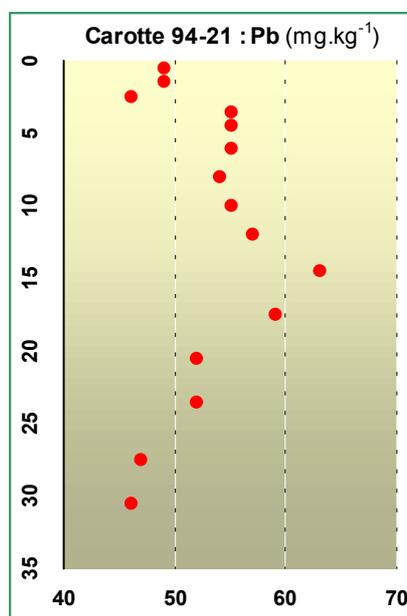
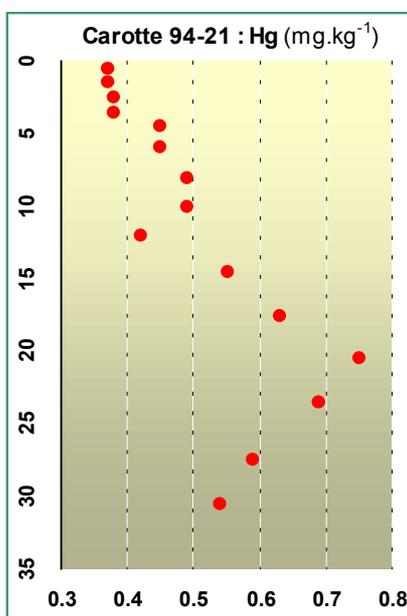
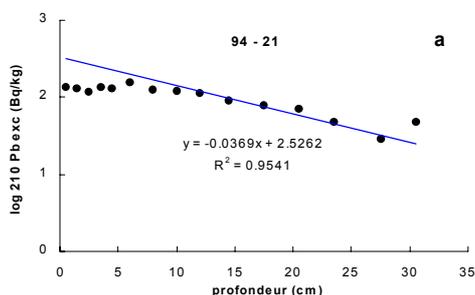
Cuivre

Entre 30 et 17 cm, les concentrations passent de 31 à 41 mg.kg⁻¹, ce qui montre une contamination légère et en augmentation. Les concentrations diminuent ensuite dans les horizons supérieurs (33 mg.kg⁻¹ entre 0 et 1cm), mais excèdent toujours légèrement les niveaux naturels.

Zinc

Cet élément suit une distribution similaire à celle du cuivre, mais avec des variations relatives plus faibles. Le maximum observé à 14 cm est de 138 mg.kg⁻¹, alors que les valeurs observées sur les niveaux profonds des carottes de la zone sont de 80 mg.kg⁻¹. Au fond et en surface de cette carotte, les concentrations sont plus faibles (113 et 121 mg.kg⁻¹), mais restent supérieures aux niveaux considérés comme naturels.

Figure 3 : Evolution du ²¹⁰Pb en fonction de la profondeur (a) et profils des cinq métaux dans la carotte 94-21 en fonction de la profondeur (cm). La datation des horizons est impossible.



Carotte 95-19 (Petit Rhône)

Prélevée le 25 octobre 1995 au large du Petit Rhône par 73 m de fond, cette carotte mesure 31 cm et présente une granulométrie très homogène (pourcentages de particules inférieures à 63 µm compris entre 95 et 100 %). On observe des traces de bioturbation à 4-5 cm. Des traces d'anoxie apparaissent dès 3-4 cm.

Les résultats de ^{210}Pb montrent une zone superficielle mélangée entre 0 et 5 cm (figure 4a). Une zone comprise entre 10 et 30 cm montre une relation linéaire entre $\log ^{210}\text{Pb}$ et la profondeur de l'horizon :

$$\log ^{210}\text{Pb} = -0,0324 Z + 1,7294 \quad (R^2 = 0,92)$$

ce qui donne pour cette partie de la carotte un taux de sédimentation de :

$$0,30103 / (0,0324 \times 22,2) = 0,42 \text{ cm / an}$$

Entre ces deux couches il existe une décroissance rapide du ^{210}Pb :

$$\log ^{210}\text{Pb} = -0,1065 Z + 2,5677 \quad (R^2 = 0,92)$$

qui peut correspondre à un épisode de sédimentation plus lente pour lequel le taux de sédimentation serait de :

$$0,30103 / (0,106 \times 22,2) = 0,13 \text{ cm / an,}$$

ou éventuellement à un épisode d'érosion. Dans ce cas, le profil ne serait pas utilisable à des fins de datation.

Sous l'hypothèse qu'il n'y a pas eu érosion, les 20 cm de la couche inférieure représentent $20 / 0,42 = 47$ ans de dépôt. Les 5 cm intermédiaires représentent $5 / 0,13 = 38$ ans de dépôt. Si on considère que ces 5 cm ne constituent qu'un épisode passager, et que la couche bioturbée s'est accrue à la vitesse de 0,42 cm/an, l'ensemble de la carotte représente alors $47 + 38 + (5 / 0,42) = 97$ ans de dépôt, la couche de mélange représentant 12 ans. Par contre, si l'on considère que la couche de mélange s'est déposée à la vitesse de la couche intermédiaire elle représente également 38 ans de dépôt, et la carotte représente $47 + 38 + 38 = 123$ ans. Cette dernière hypothèse a été choisie dans la figure 4. Dans les deux cas, et même s'il y a eu érosion, les horizons profonds peuvent être considérés comme indemnes d'influence industrielle. On peut donc évaluer l'influence des apports anthropiques en prenant comme référence les concentrations de ces niveaux.

Mercure

Les niveaux profonds présentent des concentrations en mercure très faibles ($0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$), et sont donc indemnes de toute contamination. Les concentrations augmentent régulièrement de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ à 20 cm à $0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ à 8,5 cm. Entre 6,5 cm et la surface, les concentrations sont pratiquement constantes et plus élevées ($0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$). Sous l'hypothèse d'une absence d'érosion, l'horizon 20 cm a quitté la couche bioturbée $38 + (10 / 0,42) = 62$ ans avant 1995, soit vers 1930, et les concentrations augmentent constamment sauf dans la couche de mélange. Une partie de cette augmentation est sans doute explicable par celle du carbone organique, pour lequel le mercure a une forte affinité, mais ce phénomène n'explique certainement pas la totalité de l'augmentation, puisque le carbone organique est multiplié par 1,5 entre le fond et la surface alors que le mercure est multiplié par 6.

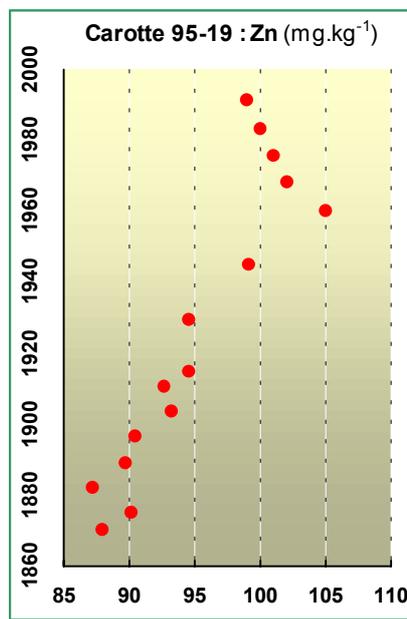
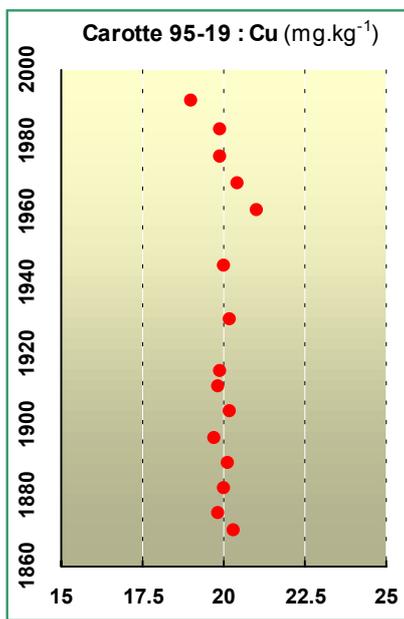
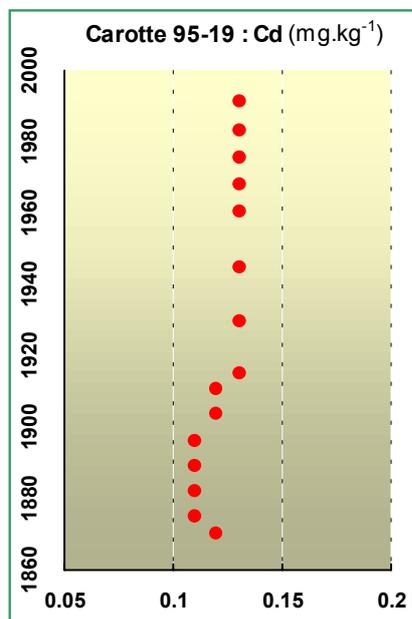
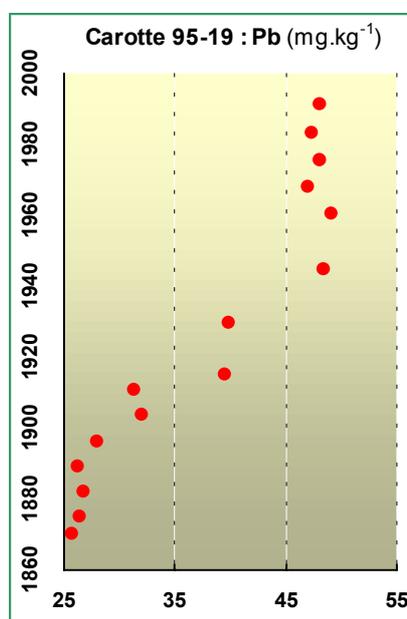
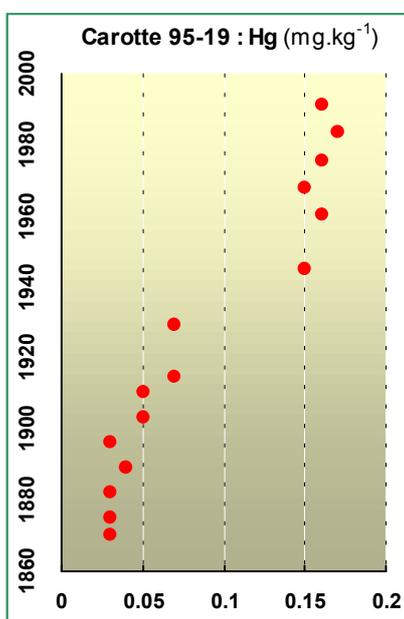
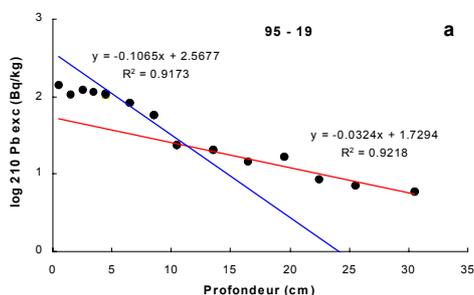
Plomb

La concentration du niveau le plus profond (26 mg.kg⁻¹) ne traduit pas de contamination. A partir de 20 cm les concentrations augmentent régulièrement pour atteindre un maximum de 49 mg.kg⁻¹ dans la couche bioturbée. En gardant les mêmes hypothèses, on peut estimer que la contamination par le plomb est apparue en même temps que la contamination par le mercure.

Cadmium, cuivre, zinc.

Cadmium et cuivre présentent des concentrations uniformes sur toute la longueur de la carotte et peu différentes des valeurs naturelles. De 0,11 à 0,13 mg.kg⁻¹ pour le cadmium et de 17 à 20 mg.kg⁻¹ pour le cuivre. Cette carotte ne montre donc pas de signe de contamination par ces éléments. Les teneurs en zinc augmentent de 88 à 105 mg.kg⁻¹, ce qui traduit une augmentation progressive des apports, sans que l'on puisse parler de contamination importante, les niveaux restant proches des valeurs naturelles.

Figure 4 : Evolution du ²¹⁰Pb en fonction de la profondeur (a) et profils des cinq métaux dans la carotte 95-19 en fonction du temps.



Carotte 95-21 (Golfe d'Aigues-Mortes)

Cette carotte a été prélevée le 28 octobre 1995 à l'extérieur du golfe d'Aigues-Mortes, sur des fonds de 50 m. L'ensemble de la carotte est constitué de sédiment fin (96 à 99 % de particules inférieures à 63µm).

Le profil de ^{210}Pb (figure 5a) montre une décroissance linéaire en fonction de la profondeur selon l'équation :

$$^{210}\text{Pb} = -0,0527 Z + 2,0763 \quad (R^2 = 0,91)$$

On en déduit le taux de sédimentation :

$$0,30103 / (22,2 \times 0,0527) = 0,26 \text{ cm / an.}$$

Cette relation s'étend jusqu'à l'horizon superficiel, ce qui indique qu'il n'y a pas de perturbation sur cette carotte.

La dernière valeur mesurable de ^{137}Cs est à 11,5 cm. Cet horizon se trouvait donc en surface en 1952. Comme le ^{210}Pb suggère une sédimentation régulière sur toute la carotte, on peut faire une estimation du taux de sédimentation à partir des données de ^{137}Cs . Un enfouissement de 11,5 cm en 43 ans, correspond à un taux de sédimentation de 0,26 cm / an. Cette concordance entre les deux modes de calcul donne de la vraisemblance au taux de sédimentation obtenu.

Mercure

Les concentrations sont de 0,03 mg.kg⁻¹ sur les niveaux profonds. Elles augmentent à partir de 17 cm, soit 59 ans avant 1995, donc vers 1936. Le plateau est atteint pour l'horizon 6-7 cm, soit vers 1970, et aucune diminution n'apparaît dans les horizons supérieurs, qui sont mélangés.

Plomb

Les concentrations sur les niveaux les plus profonds sont comprises entre 24 et 26 mg.kg⁻¹, et diffèrent peu des valeurs naturelles. Elles augmentent progressivement à partir de 26 cm. Ce niveau s'est déposé 89 ans avant 1995, soit vers 1906. Le maximum est atteint pour l'horizon 6-7 cm, soit vers 1970. Aucune évolution n'est observée depuis.

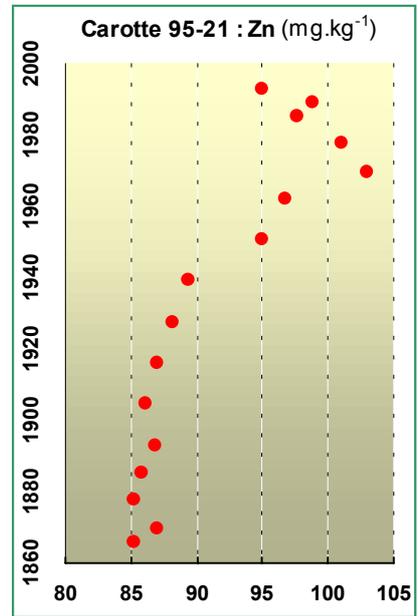
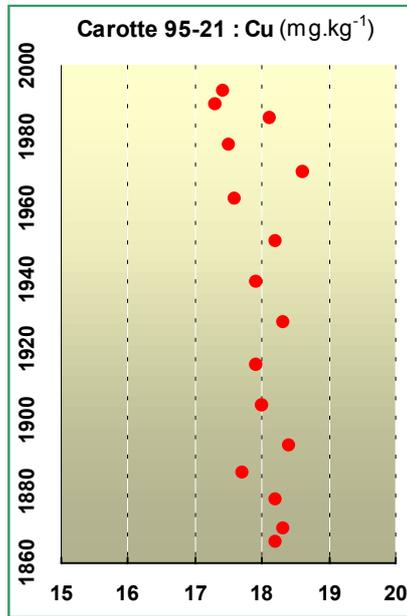
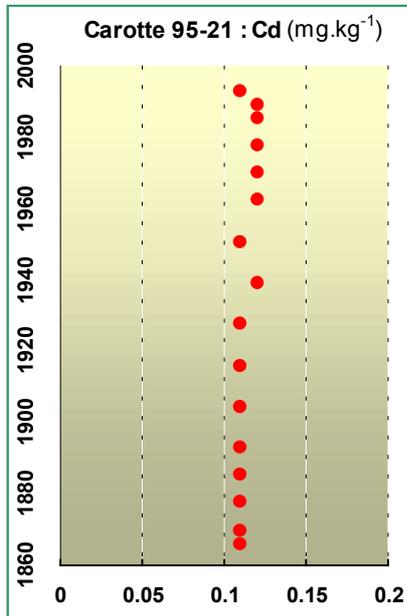
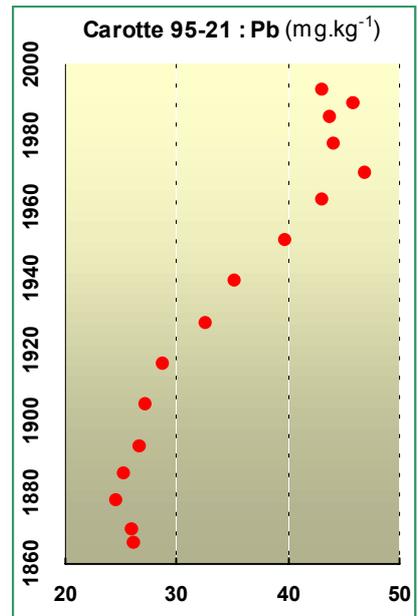
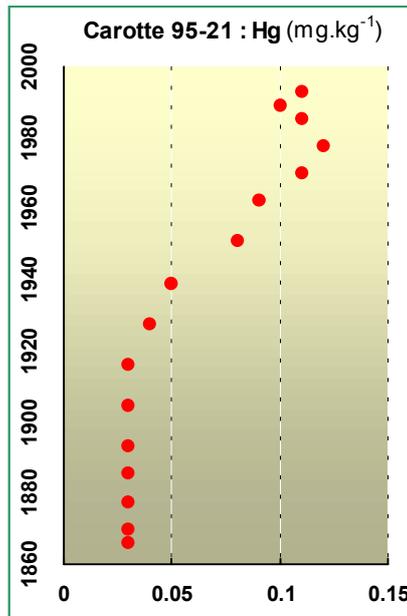
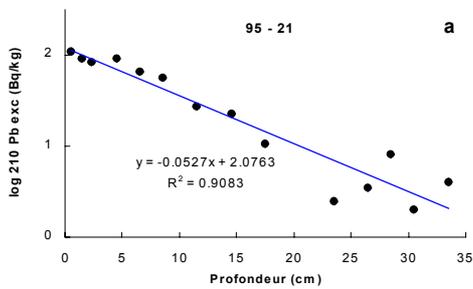
Cadmium et cuivre

Les concentrations en cadmium sont uniformes (0,11 mg.kg⁻¹). Il en est de même pour le cuivre dont les concentrations sont comprises entre 17 et 19 mg.kg⁻¹. Dans les deux cas les niveaux observés ne montrent aucune contamination.

zinc

Les concentrations en zinc évoluent au cours du temps de 85 à 103 mg.kg⁻¹. Ces niveaux sont comparables aux concentrations de référence et ne traduisent pas de contamination significative.

Figure 5 : Evolution du ^{210}Pb en fonction de la profondeur (a) et profils des cinq métaux dans la carotte 95-21 en fonction du temps.



Carotte 95 09A (Port-la-Nouvelle)

Prélevée le 27 octobre 1995 au large de Port-la-Nouvelle sur un fond de 29 m, cette carotte mesure 28 cm. Elle présente des granulométries moins homogènes, comprises entre 73 et 95% de particules inférieures à 63 μm . L'horizon superficiel est plus grossier avec 54 % de particules inférieures à 63 μm . Une ophiure vivante a été trouvée dans l'horizon 15 cm, faisant suspecter une perturbation importante.

Les activités en ^{210}Pb , pratiquement constantes jusqu'à 11,5 cm, montrent que cette carotte est perturbée (figure 6a). L'augmentation des activités en ^{210}Pb en excès observée sur les deux horizons les plus profonds est difficilement explicable, car elle apparaît également si l'on normalise les valeurs par la granulométrie. Cette carotte paraît très perturbée et ne permet pas d'estimer un taux de sédimentation. La figure 6 ne portera donc en

ordonnée que les profondeurs en centimètres et non des dates. De plus, la présence de ^{137}Cs mesurable sur l'ensemble du profil montre que toute la carotte est soumise à une influence postérieure à 1952.

Mercure

Les concentrations en mercure sont très faibles sur l'horizon le plus profond, malgré une proportion de particules inférieures à $63\ \mu\text{m}$ de 93 %. Ces concentrations augmentent dans les niveaux supérieurs mais restent de l'ordre de $0,1\ \text{mg.kg}^{-1}$.

Plomb

Les concentrations en plomb sont pratiquement constantes ($40\ \text{mg.kg}^{-1}$) et sont représentatives de la contamination diffuse par cet élément.

Cadmium

Les concentrations en cadmium sont comprises entre $0,14$ et $0,23\ \text{mg.kg}^{-1}$. Ces chiffres sont peu différents des valeurs naturelles. La légère augmentation détectée dans les horizons inférieurs (entre 27 et 19 cm) ne correspond pas à une diminution de la granulométrie, mais au contraire à une augmentation. Elle traduit donc une certaine contamination des sédiments sur ces niveaux. Dans les niveaux supérieurs, la granulométrie reste approximativement constante sauf si l'on excepte certaines valeurs ponctuellement élevées. La diminution des concentrations observées sur ces niveaux est donc effective, et sans doute plus importante qu'elle n'apparaît à l'examen des concentrations brutes.

Cuivre et zinc

Le cuivre présente sur toute la longueur de la carotte des concentrations homogènes (17 à $20\ \text{mg.kg}^{-1}$) qui n'indiquent pas de contamination significative. Il en est de même pour le zinc, dont les concentrations varient entre 86 et $99\ \text{mg.kg}^{-1}$.

Figure 6 : Evolution du ^{210}Pb en fonction de la profondeur (a) et profils des cinq métaux dans la carotte 95-09A en fonction de la profondeur (cm). La datation des horizons est impossible.

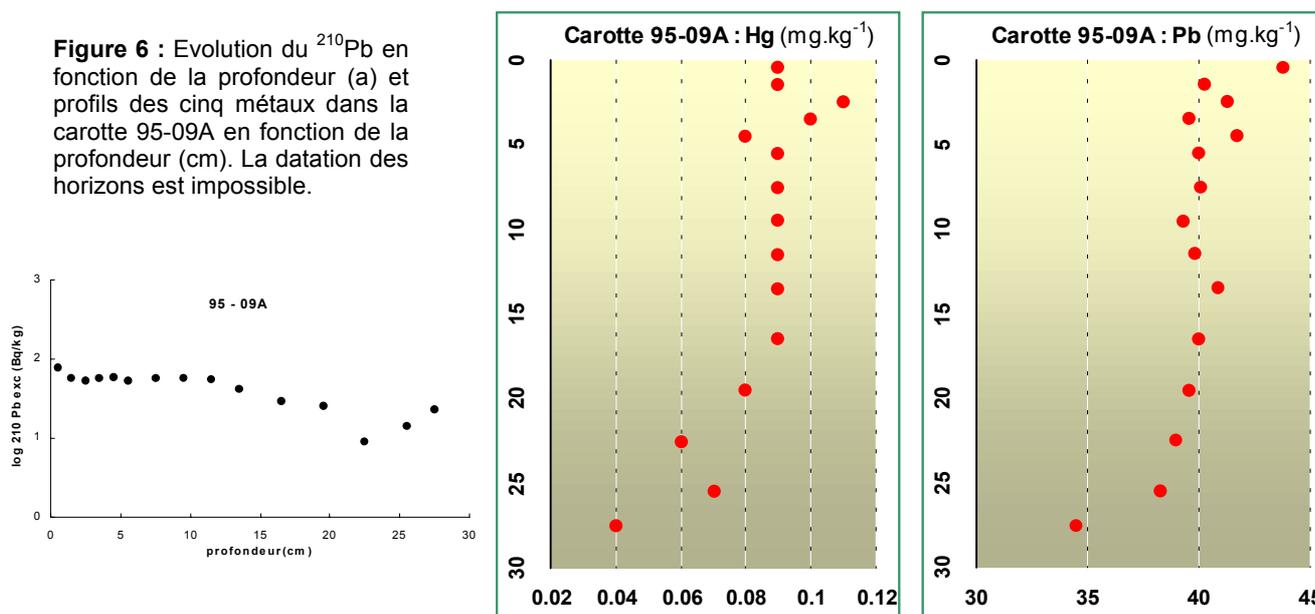
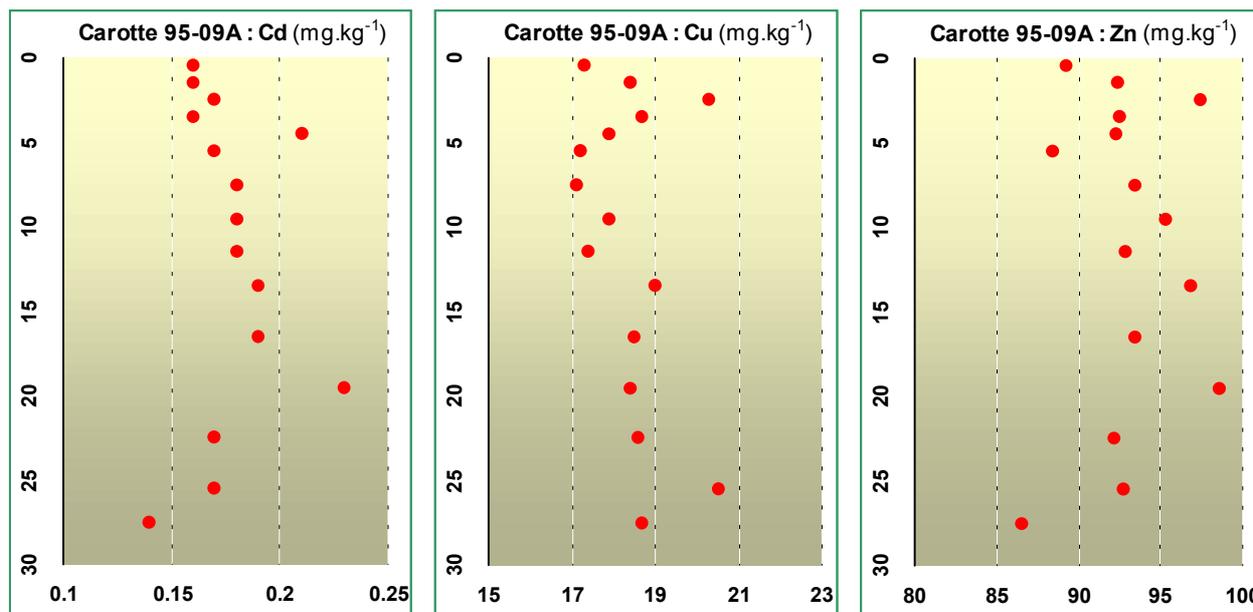


Figure 6 (suite)



5. CONCLUSIONS

Les concentrations en **mercure** augmentent à partir des années 1930 sur les carottes 95-21, 95-19 et 94-40 mais seule la carotte de la baie de Nice semble présenter une contamination significative dans les niveaux médians. Cette contamination diminue nettement dans les niveaux supérieurs. Bien qu'en diminution, la contamination par le mercure est plus nette au large de l'embouchure du Grand Rhône.

L'augmentation continue des teneurs en **plomb** au cours du 20^e siècle est bien visible sur les carottes 95-19 et 95-21. Les horizons supérieurs de toutes les carottes montrent des concentrations nettement plus élevées que les valeurs naturelles, traduisant la contamination chronique par cet élément.

Le **cadmium** ne dépasse pas les niveaux naturels dans les carottes du Golfe de Beauduc et au large du Petit Rhône. Face à l'étang de Bages, la quasi-totalité des niveaux de la carotte 95-09 dépasse 0,15 mg.kg⁻¹, mais les concentrations diminuent dans les horizons supérieurs. La carotte de la baie de Nice montre une augmentation irrégulière des concentrations qui traduisent une contamination modérée dans les horizons superficiels et médians. Les sédiments les plus enrichis en cadmium proviennent de la carotte 94-21, au large de l'embouchure du Grand Rhône. Toutefois, les concentrations restent modérées (0,3 mg.kg⁻¹) et diminuent vers la surface.

Globalement, le **zinc** et le **cuivre** présentent des concentrations homogènes et proches des niveaux naturels sur l'ensemble des carottes. La carotte la plus proche du Grand Rhône présente des concentrations plus élevées mais décroissantes dans les niveaux supérieurs. Dans la baie de Nice, on observe une augmentation constante et modérée depuis les horizons profonds vers les niveaux supérieurs.

Utilité et perspectives des carottages profonds

Ces cinq carottages ont permis d'évaluer les bruits de fond géochimiques des métaux étudiés sur le littoral du Golfe du lion (95-19 et 95-21). Dans la baie de Nice (94-40) les concentrations en métaux des niveaux profonds semblent trop élevés pour écarter toute influence anthropique, mais ceci n'est pas en accord avec le temps de dépôt représenté par l'épaisseur de la carotte.

Deux carottes (95-19 et 95-21) ont permis de situer plus précisément dans le temps les débuts de la contamination par le plomb et le mercure.

La carotte 94-21, prélevée près de l'embouchure du Petit Rhône, et la carotte 95-09 au large de Port la Nouvelle, ne contiennent que des horizons influencés par des apports postérieurs à 1952 et sont donc trop courtes pour fournir un historique de la contamination sur ces zones.

Plus généralement, le principe communément admis des carottages profonds pour évaluer rétrospectivement l'historique d'une contamination montre ici ses avantages et ses limites.

Parmi les avantages, le plus évident est de pallier au manque de mesures dans les décennies passées. Aucune donnée de surveillance valide n'existe pour la fin du XIX^{ème} siècle ou les 60 premières années du XX^{ème}. De plus, cette technique permet en un seul prélèvement de retracer une évolution qui aurait nécessité le déplacement d'un navire hauturier à de nombreuses reprises pendant plusieurs dizaines d'années. De surcroît, les renseignements ainsi obtenus auraient été perturbés par l'amélioration constante des techniques de prélèvement et d'analyse, alors que les carottes profondes sont analysées en une seule fois avec une seule méthode moderne.

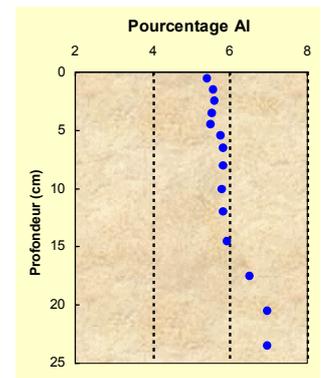
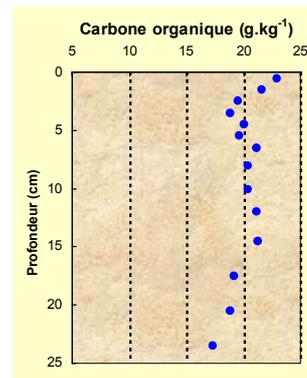
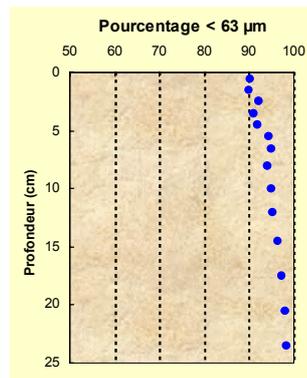
La limite la plus évidente du principe réside dans la difficulté d'obtenir des carottes le moins perturbées possible. La bioturbation et les remaniements physico-chimiques (diagénèse) peuvent facilement rendre très difficile, voire impossible, l'interprétation d'une carotte. Par ailleurs, la longueur de la boîte du carottier utilisé est primordiale dans les sites à taux de sédimentation important. Plus la carotte est longue, plus les chances de remonter à des époques préindustrielles sont grandes.

Pour conclure, en parallèle avec les prélèvements de sédiments superficiels, permettant d'évaluer la répartition spatiale de la contamination, il est intéressant de poursuivre le programme de prélèvement de carottes profondes comme cela est pratiqué par de nombreux programmes dans le monde. Dans de bonnes conditions cette technique permet d'apprécier rapidement et à faible coût l'évolution temporelle de la contamination d'un site. Toutefois il sera sans doute nécessaire d'améliorer les critères de choix de ces sites et d'utiliser un carottier permettant de prélever des carottes plus longues.

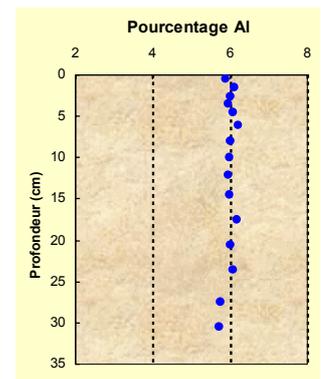
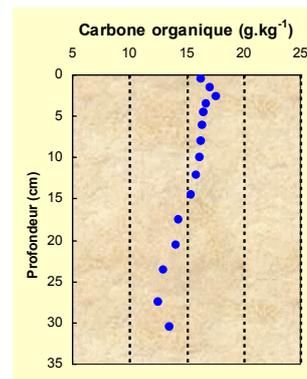
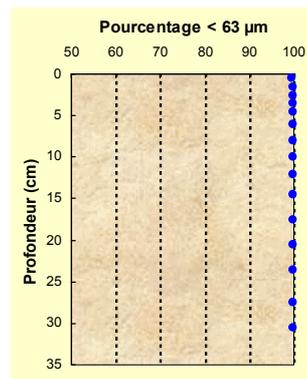


Figure 7 : Profils de quelques paramètres normalisateurs : fraction inférieure à 63 μm , carbone organique, aluminium, en fonction de la profondeur dans les cinq carottes étudiées.

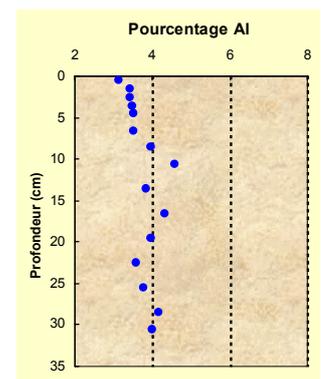
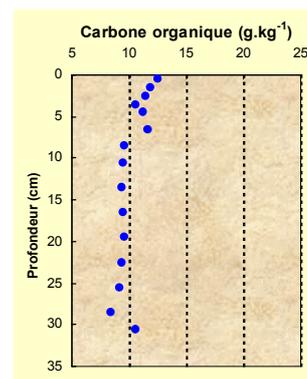
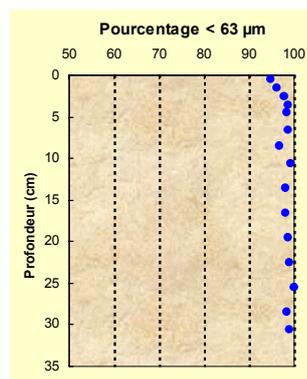
94 - 40



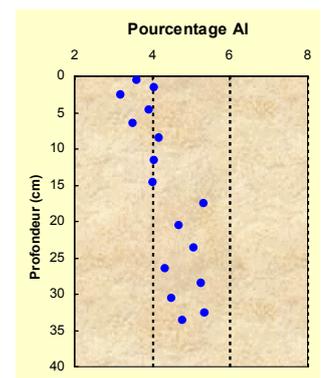
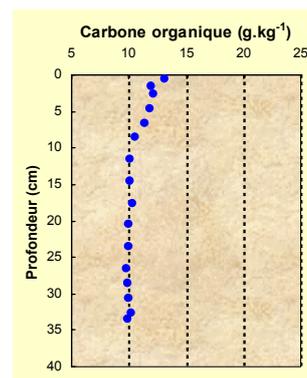
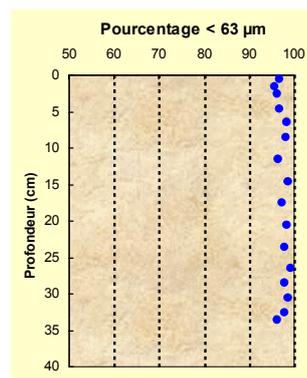
94 - 21



95 - 19



95 - 21



95 - 09A

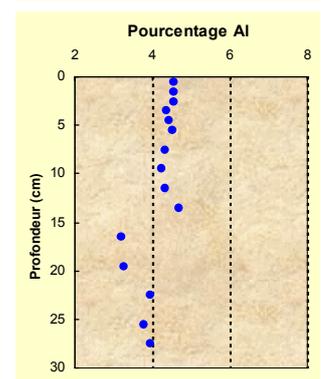
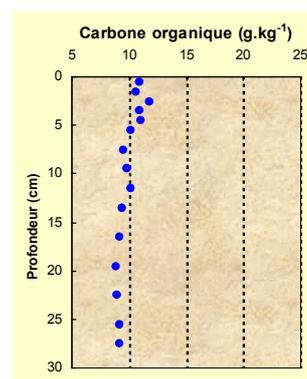
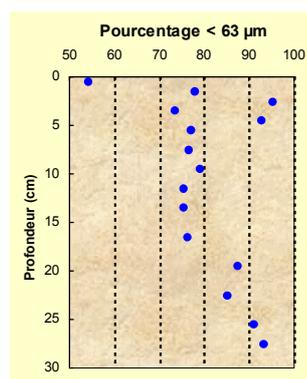


Tableau 2 :
radioéléments

Carotte	Prof. (cm)	¹³⁷ CS	d Cs	²¹⁰ PB	d ²¹⁰ Pb	²¹⁴ Bi	d ²¹⁴ Bi	²¹⁴ Pb	d ²¹⁴ Pb	²¹⁰ Pb excéd.	d ²¹⁰ Pb excéd.
94-40	0 - 1	19	2	150	40	32	3	36	3	116	43
94-40	1 - 2	18	2	130	20	35	2	36	2	94.5	22
94-40	2 - 3	18	2	130	20	33	3	37	3	95	23
94-40	3 - 4	17	2	120	20	33	2	36	2	85.5	22
94-40	4 - 5	16	2	110	20	31	3	37	3	76	23
94-40	5 - 6	17	1	120	30	36	3	39	3	82.5	33
94-40	6 - 7	16	2	100	20	35	4	36	4	64.5	24
94-40	7 - 9	11	2	100	20	33	3	35	3	66	23
94-40	9 - 11	13	2	100	20	29	3	33	3	57	23
94-40	11 - 13	10.1	0.8	88	13	33	2	34	2	66.5	15
94-40	13 - 16	6.3	0.6	73	7	30	2	33	2	41.5	9
94-40	16 - 19	0.8	0.4	45	5	26	2	30	2	17	7
94-40	19 - 22	<0,5		36	4	29	2	33	2	5	6
94-40	23 - 24	<0,9		45	5	29	3	31	3	15	8
94-21	0 - 1	48	4	159	18	24	3	26	3	134	21
94-21	1 - 2	45.5	2.9	153	15	19	3	23	2	132	17.5
94-21	2 - 3	48.2	3	142	14	23	3	24	2	118.5	16.5
94-21	3 - 4	51	4	159	19	22	3	23	3	136.5	22
94-21	4 - 5	54	5	152	19	21	3	26	3	128.5	22
94-21	5 - 7	57	5	181	19	23	3	27	3	156	22
94-21	7 - 9	49	4	145	15	20	2	22	2	124	17
94-21	9 - 11	51	5	145	13	21	2	24	2	122.5	15
94-21	11 - 13	60	4	137	11	21	2	24	2	114.5	13
94-21	13 - 16	51	4	114	12	21	2	24	2	91.5	14
94-21	16 - 19	46.9	3.2	101	11	21	2	24	2	78.5	13
94-21	19 - 22	39	3	93	12	21	3	25	2	70	14.5
94-21	22 - 25	22	1.3	69	14	20	3	23	3	47.5	17
94-21	26 - 29	11.1	1.1	53	12	25	2	24	3	28.5	14.5
94-21	30 - 31	7	1	70	13	18	3	25	3	48.5	16
95-19	0 - 1	16		164	21	18	4	24	3	143	24.5
95-19	1 - 2	14.4	1	128	17	20	2	23	2	106.5	19
95-19	2 - 3	13.8	0.9	141	16	18	2	21	2	121.5	18
95-19	3 - 4	13.6	1	138	14	21	2	25	3	115	16.5
95-19	4 - 5	10.9	0.9	130	18	20	2	23	2	108.5	20
95-19	6 - 7	8.8	1.2	104	11	20	3	24	2	82	13.5
95-19	8 - 9	6.5	10.9	79	10	19	2	24	2	57.5	12
95-19	10 - 11	3.1	0.6	46	8	21	2	24	2	23.5	10
95-19	13 - 14	2	0.7	41	12	20	2	21	2	20.5	14
95-19	16 - 17	1.7	0.5	36	8	20	3	23	2	14.5	10.5
95-19	19 - 20	0.95	0.4	39	15	21	2	24	2	16.5	17
95-19	22 - 23	<1,6	0.4	29	12	19	3	22	3	8.5	15
95-19	25 - 26	<1,4		28	9	21	2	21	2	7	11
95-19	28 - 29	<1,6		20	6	20	2	21	2		8
95-19	30 - 31	<1,2		28	9	20	2	24	2	6	11
95-21	0 - 1	9.4		131	14	20	2	23	3	109.5	16.5
95-21	1 - 2	9.3		113	15	21	2	22	2	91.5	17
95-21	2 - 3	9.2	0.7	104	13	21	2	22	3	82.5	15.5
95-21	4 - 5	8.5	0.8	114	13	20	2	23	3	92.5	15.5
95-21	6 - 7	5.5	0.8	87	11	20	2	23	3	65.5	13.5
95-21	8 - 9	3.1	0.8	77	11	18	2	22	3	57	13.5
95-21	11 - 12	1.57	0.6	49	7	20	2	24	2	27	9
95-21	14 - 15	<1,9	0.6	44	9	20	2	23	2	22.5	11
95-21	17 - 18	<1,6	1.33	33	33	20	2	25	2	10.5	35
95-21	20 - 21	<1,7		22	22	23	2	26	2		24
95-21	23 - 24	<1,8		26		22	2	25	2	2.5	2
95-21	26 - 27	<1		26	8	20	2	25	3	3.5	10.5
95-21	28 - 29	1.2		29	12	19	2	23	2	8	14
95-21	30 - 31	<0,8		23	9	21	2	21	2	2	11
95-21	32 - 33	<0,9	0.4	22	6	21	2	23	2		8
95-21	33 - 34	<0,9		26	7	20	2	24	3	4	9.5
95-9A	0 - 1	7.1	1.2	104	16	23	3	26	3	79.5	19
95-9A	1 - 2	5.9	0.9	81	12	23	2	26	2	56.5	14
95-9A	2 - 3	0.9	0.3	33	7	23	2	25	2	54	9
95-9A	3 - 4	6.4	0.6	81	9	22	2	25	2	57.5	11
95-9A	4 - 5	6.5	0.7	83	8	22	2	26	2	59	10
95-9A	5 - 6	5.6	0.6	78	9	23	2	25	2	54	11
95-9A	7 - 8	6.3	0.6	81	9	23	2	24	2	57.5	11
95-9A	9 - 10	5.9	0.6	83	9	24	2	26	2	58	11
95-9A	11 - 12	6.4	0.6	80	8	22	2	27	2	55.5	10
95-9A	13 - 14	5.6	0.6	66	8	23	2	25	2	42	10
95-9A	16 - 17	4.4	0.5	53	8	22	2	25	2	29.5	10
95-9A	19 - 20	3.2	0.4	50	7	23	2	25	2	26	9
95-9A	22 - 23	6.7	0.6	78	8	23	2	25	2	9	10
95-9A	25 - 26	1.4	0.4	39	6	24	2	26	2	14	8
95-9A	27 - 28	1.7	0.28	48	7	23	2	26	2	23.5	9

Tableau 3 :
Caractères
généraux et
métaux.

Carotte	Horizon (cm)	% <63 µm	CORG	CaCO ₃	Al %	Fe	Li	Mn	Pb	Zn	Hg	Cu	Cd
94-21	0 - 1	99.5	16.3	20.2	5.88	29800	68	605	49	121	0.37	33	0.19
94-21	1 - 2	99.6	17.0	17.2	6.1	31000	69	584	49	124	0.37	34	0.2
94-21	2 - 3	99.6	17.6	17.0	6.01	30900	69	565	46	123	0.38	33	0.2
94-21	3 - 4	99.6	16.7	19.0	5.95	30500	69	590	55	125	0.38	33	0.2
94-21	4 - 5	99.6	16.5	18.9	6.07	30200	66	546	55	132	0.45	33	0.19
94-21	5 - 7	99.6	16.4	18.4	6.22	31200	68	560	55	133	0.45	33	0.2
94-21	7 - 9	99.6	16.3	17.2	6.01	30300	65	535	54	127	0.49	35	0.16
94-21	9 - 11	99.7	16.2	19.4	5.99	30200	64	539	55	129	0.49	34	0.17
94-21	11 - 13	99.6	15.8	18.6	5.95	30700	66	552	57	132	0.42	35	0.25
94-21	13 - 16	99.7	15.4	19.9	5.97	30200	68	555	63	138	0.55	38	0.27
94-21	16 - 19	99.7	14.3	21.4	6.18	29400	68	550	59	136	0.63	41	0.26
94-21	19 - 22	99.8	14.1	22.2	6.02	28200	66	610	52	133	0.75	37	0.26
94-21	22 - 25	99.6	13.0	23.3	6.09	28200	67	644	52	125	0.69	36	0.25
94-21	26 - 29	99.8	12.5	18.4	5.75	28700	69	665	47	118	0.59	35	0.26
94-21	30 - 31	99.8	13.5	21.6	5.73	27400	69	636	46	113	0.54	31	0.24
94-40	0 - 1	90.2	22.9	13.8	5.42	27200	70	276	60	101	0.18	31	0.16
94-40	1 - 2	89.9	21.6	18.5	5.57	26900	73	274	53	103	0.18	30	0.19
94-40	2 - 3	92	19.5	15.7	5.59	27400	72	262	53	103	0.21	30	0.17
94-40	3 - 4	91	18.9	18.5	5.53	26300	74	252	55	101	0.22	28	0.17
94-40	4 - 5	91.9	20.1	17.0	5.5	25900	74	237	59	101	0.24	26	0.16
94-40	5 - 6	94.4	19.6	24.2	5.75	27000	77	253	56	103	0.24	29	0.16
94-40	6 - 7	95	21.2	15.0	5.83	27800	82	251	56	100	0.23	28	0.14
94-40	7 - 9	94.1	20.4	13.9	5.84	27900	83	247	78	98	0.21	28	0.88
94-40	9 - 11	95	20.4	17.2	5.79	28000	80	245	41	98	0.22	28	0.12
94-40	11 - 13	95.3	21.2	16.8	5.84	28300	83	249	61	101	0.23	27	0.2
94-40	13 - 16	96.3	21.3	15.3	5.91	28800	87	252	56	95	0.22	27	0.16
94-40	16 - 19	97.2	19.2	16.6	6.52	32000	94	266	46	84	0.12	24	0.13
94-40	19 - 22	97.9	18.8	12.2	6.97	33600	102	290	45	83	0.06	24	0.14
94-40	23 - 24	98.2	17.3	12.8	6.97	34800	100	291	36	81	0.07	23	0.12
95-09 A	0 - 1	54.1	10.9	18.3	4.54	20000	30	395	43.8	89.2	0.09	17.3	0.16
95-09 A	1 - 2	77.8	10.6	18.1	4.54	20400	30	360	40.3	92.4	0.09	18.4	0.16
95-09 A	2 - 3	95.3	11.8	17.6	4.54	24300	36	336	41.3	97.4	0.11	20.3	0.17
95-09 A	3 - 4	73.4	10.9	17.4	4.34	21800	32	332	39.6	92.5	0.1	18.7	0.16
95-09 A	4 - 5	92.8	11.0	18.2	4.43	21600	32	340	41.7	92.3	0.08	17.9	0.21
95-09 A	5 - 6	77.2	10.1	16.8	4.51	22000	33	368	40	88.4	0.09	17.2	0.17
95-09 A	7 - 8	76.5	9.5	15.8	4.32	23000	35	343	40.1	93.5	0.09	17.1	0.18
95-09 A	9 - 10	79.1	9.8	15.4	4.24	22600	35	336	39.3	95.3	0.09	17.9	0.18
95-09 A	11 - 12	75.4	10.1	14.3	4.31	21900	34	348	39.8	92.9	0.09	17.4	0.18
95-09 A	13 - 14	75.4	9.4	17.7	4.69	21300	33	374	40.9	96.8	0.09	19	0.19
95-09 A	16 - 17	76.2	9.1	18.2	3.19	20500	30	358	40	93.5	0.09	18.5	0.19
95-09 A	19 - 20	87.5	8.8	17.6	3.27	23500	33	255	39.6	98.6	0.08	18.4	0.23
95-09 A	22 - 23	85.2	8.9	17.0	3.94	24800	39	274	39	92.2	0.06	18.6	0.17
95-09 A	25 - 26	91	9.2	17.0	3.76	25000	39	257	38.3	92.7	0.07	20.5	0.17
95-09 A	27 - 28	93.3	9.2	13.9	3.95	27400	42	269	34.5	86.5	0.04	18.7	0.14
95-19	0 - 1	94.8	12.5	19.4	3.12	27500	40	457	48.1	98.9	0.16	19	0.13
95-19	1 - 2	96	11.9	18.9	3.42	26800	38	393	47.3	100	0.17	19.9	0.13
95-19	2 - 3	97.8	11.4	19.7	3.41	25700	39	390	48	101	0.16	19.9	0.13
95-19	3 - 4	98.6	10.5	20.1	3.48	27000	41	402	47	102	0.15	20.4	0.13
95-19	4 - 5	98.4	11.2	18.6	3.51	26500	40	400	49.1	105	0.16	21	0.13
95-19	6 - 7	98.7	11.6	17.1	3.52	26500	42	380	48.3	99.1	0.15	20	0.13
95-19	8 - 9	96.7	9.6	17.2	3.97	26300	44	384	39.9	94.6	0.07	20.2	0.13
95-19	10 - 11	99.2	9.5	17.6	4.56	27700	44	394	39.5	94.6	0.07	19.9	0.13
95-19	13 - 14	98.1	9.4	17.4	3.83	30300	48	401	31.3	92.7	0.05	19.8	0.12
95-19	16 - 17	98.1	9.5	17.6	4.3	29500	48	406	31.9	93.3	0.05	20.2	0.12
95-19	19 - 20	98.7	9.6	15.3	3.95	29200	48	401	27.9	90.5	0.03	19.7	0.11
95-19	22 - 23	99	9.3	16.6	3.56	29700	48	372	26.3	89.7	0.04	20.1	0.11
95-19	25 - 26	99.9	9.1	17.3	3.77	29400	47	379	26.8	87.2	0.03	20	0.11
95-19	28 - 29	98.4	8.4	19.2	4.14	28500	48	387	26.4	90.1	0.03	19.8	0.11
95-19	30 - 31	98.9	10.5	19.6	3.99	28200	44	390	25.7	87.9	0.03	20.3	0.12
95-21	0 - 1	96.6	13.1	20.9	3.6	25600	40	411	43.1	94.9	0.11	17.4	0.11
95-21	1 - 2	95.6	11.9	21.3	4.03	26800	43	399	45.8	98.8	0.1	17.3	0.12
95-21	2 - 3	96.2	12.1	21.4	3.17	26600	43	379	43.8	97.6	0.11	18.1	0.12
95-21	4 - 5	96.7	11.8	21.7	3.9	26100	42	386	44.1	101	0.12	17.5	0.12
95-21	6 - 7	98.3	11.4	19.8	3.51	28200	45	394	46.8	103	0.11	18.6	0.12
95-21	8 - 9	98.2	10.5	20.8	4.16	27400	44	372	43	96.7	0.09	17.6	0.12
95-21	11 - 12	96.3	10.1	20.3	4.05	29000	46	384	39.7	94.9	0.08	18.2	0.11
95-21	14 - 15	98.7	10.1	20.6	4.01	27800	43	394	35.2	89.3	0.05	17.9	0.12
95-21	17 - 18	97.1	10.3	19.1	5.32	29100	46	447	32.5	88.1	0.04	18.3	0.11
95-21	20 - 21	98.3	10.0	19.1	4.69	30000	49	397	28.8	86.9	0.03	17.9	0.11
95-21	23 - 24	97.8	10.0	18.3	5.06	30300	48	430	27.2	86.1	0.03	18	0.11
95-21	26 - 27	99.1	9.8	19.7	4.34	30900	47	397	26.7	86.8	0.03	18.4	0.11
95-21	28 - 29	97.7	9.9	18.1	5.26	29300	45	431	25.3	85.7	0.03	17.7	0.11
95-21	30 - 31	98.5	10.0	19.7	4.5	29800	45	377	24.6	85.2	0.03	18.2	0.11
95-21	32 - 33	97.8	10.2	18.6	5.35	29400	45	414	25.9	86.9	0.03	18.3	0.11
95-21	33 - 34	96.1	9.9	15.5	4.77	27100	42	388	26.1	85.2	0.03	18.2	0.11

Pour en savoir plus sur les réseaux de surveillance gérés par l'Ifremer :

<http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance>

Pour en savoir plus sur le Ministère
de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

<http://www.environnement.gouv.fr>

CONTACT RNO :

rno@ifremer.fr

Document préparé sous la responsabilité de Didier CLAISSE
Illustration de couverture : Didier Claisse
d'après photo : © IFREMER/BARBAROUX

Impression et couverture :
Goubault S.A. - B.P. 38. - 44240 La Chapelle / Erdre - Tél. 02 51 12 75 75

Dépôt légal 4ème trimestre 2001



Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur, 75302 PARIS 07 SP

Ifremer

Centre de Nantes
Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral
BP 21105, 44311 NANTES CEDEX 03

ISSN 1620 - 1124