

TABLE DES MATIERES

<i>Remerciements</i>	7
<i>Table des matières</i>	12
<i>Liste des figures</i>	20
<i>Liste des figures annexes</i>	25
<i>Liste des tableaux</i>	26
<i>Liste des équations</i>	28
<i>Introduction</i>	29
<i>Chapitre I : Généralités</i>	33
I.1 Les éléments traces métalliques et métalloïdes	34
I.2 Cycle des éléments chimiques dans un écosystème côtier	35
I.2.1 Apports des éléments métalliques par les différents compartiments d'un écosystème côtier.....	35
I.2.1.1 Les apports terrigènes et atmosphériques.....	35
I.2.1.2 Le devenir des éléments traces dans la colonne d'eau	38
I.2.1.3 Echanges colonne d'eau/sédiment	40
I.3 Le devenir des ETMMs au travers du compartiment sédimentaire	42
I.3.1 Source des sédiments marins	42
I.3.1.1 Les sédiments lithogènes.....	42
I.3.1.2 Les sédiments biogènes.....	45
I.3.1.3 Les sédiments hydrogènes et cosmiques.....	46
I.3.2 La classification sédimentaire	47

TABLE DES MATIERES

I.3.3	Les processus physiques, biologiques et chimiques sédimentaires affectant le comportement des ETMMs.....	49
I.3.3.1	La diagénèse précoce.....	49
I.3.3.2	Lien entre diagénèse précoce et mobilité des éléments traces métalliques....	55
I.3.3.3	Les flux diffusifs de ETMMs à l'interface eau-sédiment.....	56
I.3.3.4	Impact de la bioturbation sur le sédiment	57
I.3.3.5	Effets de la remise en suspension sur les concentrations en éléments dans la colonne d'eau	58
I.3.3.6	Risques liés aux échanges eau-sédiment sur l'écosystème	62
I.4	Le contexte socio-économique particulier de la mer Méditerranée	63
I.4.1	Objectifs scientifiques de la thèse.....	65
Chapitre II : Matériels & méthodes.....		66
II.1	Site d'étude	67
II.2	Prélèvement et traitement des échantillons.....	69
II.2.1	Prélèvements des carottes sédimentaires.....	69
II.2.2	Traitement des carottes sédimentaires	70
II.2.3	Prélèvement et traitement des eaux d'interface	75
II.3	Expériences de remise en suspension.....	76
II.4	Analyses des échantillons	79
II.4.1	La fraction sédimentaire	79
II.4.1.1	Paramètres physico-chimiques	79
II.4.1.2	Teneurs en carbone particulaire	80
II.4.1.3	Extraction des ETMMs contenus dans le sédiment	80
II.4.2	L'eau et les mélanges eau-sédiment.....	83
II.4.2.1	Paramètres physico-chimiques	83

TABLE DES MATIERES

II.4.2.2	Dosage spectrophotométrique	83
II.4.2.2.1	L'ammonium	83
II.4.2.2.2	Les sulfures dissous	84
II.4.2.2.3	Les ortho-phosphates	84
II.4.2.2.4	Les sulfates	85
II.4.2.2.5	Les silicates.....	85
II.4.2.3	Quantification de la teneur en carbone et des propriétés spectroscopiques de la MOD	86
II.4.2.3.1	Quantification de la teneur en COD/CID	86
II.4.2.3.2	Mesure d'émission de fluorescence	87
II.4.2.4	Analyse des éléments traces.....	88
Chapitre III : Impact des activités portuaires sur les caractéristiques du sédiment.....		92
III.1 Diagenetic progression variations in surface sediments as a response to anthropization context.....		93
III.1.1	Abstract	94
III.1.2	Introduction.....	95
III.1.3	Experimental	97
III.1.3.1	Study areas.....	97
III.1.3.2	Sampling and samples pretreatment	97
III.1.3.3	Supernatant and Porewater analysis	99
III.1.3.4	Sediment analysis and selective extractions	100
III.1.4	Results and discussion.....	102
III.1.4.1	Harbor contexts and porewater physico-chemical parameters	102
III.1.4.2	Diagenesis progression can be differently altered by coastal human activities	104
III.1.4.3	Dissolved organic matter quality impacted by harbors activities	107

TABLE DES MATIERES

III.1.4.4 Metals speciation related to harbor contexts	110
III.1.5 Conclusion	114
III.2 Bilan du chapitre.....	116
<i>Chapitre IV : Etude du comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments</i>	<i>117</i>
IV.1 Long-term monitoring emphasizes impacts of the dredging on dissolved Cu and Pb contamination along with ultraplankton distribution and structure in Toulon Bay (NW Mediterranean Sea, France)	118
IV.1.1 Abstract	119
IV.1.2 Introduction	120
IV.1.3 Experimental	123
IV.1.3.1 Dredging operation and sampling sites	123
IV.1.3.2 Seawater sampling and samples pretreatment	124
IV.1.3.3 DGT passive sampling	126
IV.1.3.4 Chemical analyses.....	126
IV.1.3.5 Ultraplankton characterization and enumeration	127
IV.1.3.6 Statistical analyses	128
IV.1.3.7 Meteorological data	128
IV.1.4 Results and discussion.....	129
IV.1.4.1 Metal concentrations in the Bay during the reference period	129
IV.1.4.2 Distribution and structure of ultraplankton during the reference period ...	135
IV.1.4.3 Dredging significantly affected Cu and Pb contamination in the water column at large spatial scale	139
IV.1.4.4 Dredging accentuated the spatial trends of ultraplankton structure.....	144
IV.1.5 Conclusion	147
IV.1.6 Supplementary information.....	149

TABLE DES MATIERES

IV.1.6.1	Supplementary information 1	149
IV.1.6.2	Supplementary information 2	149
IV.1.6.3	Supplementary information 3	153
IV.2	Des observations de terrain à la compréhension des mécanismes	155
IV.3	Dynamics of Cu, Cd, Pb, Mn and Fe remobilization from contaminated sediments: effects of chemically-contrasted sediments and seawater	156
IV.3.1	Abstract	157
IV.3.2	Introduction.....	158
IV.3.3	Experimental	160
IV.3.3.1	Studied areas and sampling	160
IV.3.3.2	Seawater and sediment composite characterization.....	161
IV.3.3.3	Laboratory resuspension experiments.....	163
IV.3.3.4	Chemical analyses.....	163
IV.3.4	Results and discussion	165
IV.3.4.1	Sediment characteristics.....	165
IV.3.4.2	Resuspension experiments	169
IV.3.4.2.1	Temporal variations of physico-chemical conditions during resuspension 169	
IV.3.4.2.2	Dissimilar behaviour of Fe and Mn.....	172
IV.3.4.2.3	Analogous behavior of Cu, Cd and Pb	177
IV.3.5	Conclusion	183
IV.3.6	Supplementary information.....	184
IV.4	Bilan du chapitre.....	185
<i>Chapitre V : Contribution des micro-organismes sur les transferts géochimiques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés</i>		<i>186</i>

TABLE DES MATIERES

V.1 Have decades of abiotic studies in sediments been misinterpreted?	188
V.1.1 Abstract	189
V.1.2 Introduction.....	190
V.1.3 Methods	192
V.1.3.1 Sampling and samples pre-treatment.....	192
V.1.3.2 Laboratory resuspension experiments.....	193
V.1.3.3 Chemical analyses.....	194
V.1.3.4 Statistical analyses	194
V.1.4 Results and Discussions.....	194
V.1.4.1 Resuspension experiment without Sodium Azide	194
V.1.4.2 Geochemical transfers are poisoned by the use of NaN ₃	196
V.1.5 Conclusion	200
V.2 De la vérification de l'innocuité d'un poison vers une quantification de contribution microbienne.....	202
V.3 Abiotic reactions regulate metals behavior during sediment resuspension in seawater.....	203
V.3.1 Abstract	204
V.3.2 Introduction.....	205
V.3.3 Methods	207
V.3.3.1 Sampling and samples pre-treatment.....	207
V.3.3.2 Laboratory resuspension experiments.....	207
V.3.3.3 Chemical analyses.....	209
V.3.3.4 Statistical analyses	209
V.3.4 Results and Discussions.....	211
V.3.4.1 Physico-chemical parameters short-term variations are not linked to microbial activities	211

TABLE DES MATIERES

V.3.4.2 Transfer of metals are mostly due to abiotic processes during sediment resuspension	212
V.3.5 Conclusion	217
V.3.6 Supplementary information.....	218
V.4 Bilan du chapitre.....	220
<i>Chapitre VI : Discussion générale.....</i>	<i>221</i>
VI.1 Rappel des objectifs de la thèse.....	221
VI.2 Synthèse des principaux résultats obtenus au cours de la thèse.....	222
VI.3 Impact des activités portuaires sur la mobilité des ETMMs.....	224
VI.4 Opérations de terrain versus expérimentations en laboratoire	226
VI.5 Explication des observations de terrain par des expérimentations en laboratoire	231
VI.5.1 Le comportement de Cu	231
VI.5.2 Le comportement de Pb.....	232
VI.5.3 Bilan des comparaisons et suggestions d'amélioration des pratiques de dragage	233
VI.6 Effet de la remise en suspension de sédiment sur les microorganismes.....	234
<i>Chapitre VII : Conclusion et perspectives</i>	<i>237</i>
VII.1 Perspectives.....	238
VII.1.1 Etude de l'impact de la durée et de l'intensité de la remise en suspension.....	238
VII.1.2 Intégration du renouvellement d'eau dans les expériences en laboratoire	240
VII.1.3 Le comportement de contaminants émergents	242
<i>Références bibliographiques</i>	<i>244</i>
<i>Productions Scientifiques</i>	<i>264</i>

TABLE DES MATIERES

Publications parues.....	264
Publications soumises	265
Publications en révisions.....	265
Publications en preparation	265
Congrès internationaux.....	266
Congrès nationaux	267

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.2-1: Représentation schématique de différentes voies d'échange d'ETMMs entre les compartiments eau/sédiment/air caractéristiques d'un écosystème côtier, modifiée d'après (Dang, 2015).</i>	36
<i>Figure I.2-2: Concentrations en éléments dissous dans les fleuves mondiaux (Gaillardet et al., 2003).</i>	37
<i>Figure I.2-3: Représentation schématique de la spéciation d'un cation M^{n+} dans un système aquatique (Buffle, 1989).</i>	41
<i>Figure I.3-1: Diagramme ternaire de la distribution granulométrique sable-limon-argile montrant les principaux noms des sédiments lithogènes (Shepard, 1954).</i>	48
<i>Figure I.3-2: Classification des sédiments pélagiques selon les principaux constituants (Fütterer, 2006).</i>	48
<i>Figure I.3-3 : Bilan des zonations verticales des réactions de transfert d'électrons servant à la minéralisation de la matière organique sédimentaire.</i>	54
<i>Figure I.3-4 : Représentation schématique des processus de mobilisation/immobilisation des ETMMs lors de la remise en suspension de sédiments.</i>	61
<i>Figure I.4-1 : Débit annuel moyen en $m^3.s^{-1}$ des fleuves se jetant en Méditerranée (Struglia et al., 2004).</i>	63
<i>Figure II.1-1: La carte A représente la localisation géographique des zones de prélèvements (croix rouges) à l'échelle de l'Europe. Les trois autres cartes exposent la localisation des principales zones d'activité et des sites de prélèvement (croix rouges) dans les ports de La Spezia (B), Olbia (C) et Toulon (D).</i>	68
<i>Figure II.2-1 : Photographies prises lors de prélèvement des carottes sédimentaires (A) et de leur conservation verticale (B).</i>	70

LISTE DES FIGURES

<i>Figure II.2-2: Schéma récapitulant les principales étapes lors du traitement d'une carotte sédimentaire : découpe des sédiments, récupération et conservation de l'eau interstitielle en fonction de l'analyse dédiée, traitement et conservation de la fraction solide.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure II.2-3: Photographies prises lors de prélèvement de l'eau surnageante des carottes sédimentaires. Les étoiles sur la photographie A représentent les hauteurs de prélèvement.</i>	<i>75</i>
<i>Figure II.3-1: Schéma récapitulant les différentes expériences de remise en suspension effectuées.</i>	<i>78</i>
<i>Figure II.4-1 : Schéma récapitulant les différentes extractions effectuées sur le sédiment.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure III.1-1 : Vertical profiles of diagenetic tracers in supernatant water and pore water of sediment cores from La Spezia, Olbia and Toulon. It should be noted that NH_4^+ was not measured in Toulon samples due to analytical issues and that free sulfide was under detection limit ($1 \mu\text{M}$) in La Spezia samples.</i>	<i>103</i>
<i>Figure III.1-2 : Fluorescent components obtained by PARAFAC.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure III.1-3 : Vertical variation of DOM spectroscopic characteristic in supernatant water and pore water of sediment cores from La Spezia, Olbia and Toulon.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure III.1-4 : Total concentration (left) and selectively-extracted fraction (ascorbate, acid and alkaline) Mn, Fe, Cu, Pb and Cd in sediment core La Spezia, Olbia and Toulon.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure IV.1-1 : Location of the monitoring sites and the main anthropogenic activities in Toulon Bay. Sampling sites are represented with the following marking, cross: dredging site (DS), closed star: inside the dumping site (IDuS) (inside the geotextile bag), closed circle: outside the dumping site (ODuS) (outside the geotextile bag), closed triangle: reference site (RS) (near the fish farming area). Note that ODuS is deliberately moved to the right for more visibility on the map, however only a few meters separate it from IDuS.....</i>	<i>124</i>
<i>Figure IV.1-2 : Spatial variations of Cu and Pb concentrations (nM) during the two define periods (during the reference and the dredging periods). PbL stands for DGT-labile Pb in the manuscript. No data were collected for Pb DGT-labile fraction at IDuS because no DGT could be deployed at this site. Note that concentration scale is given in log-units. On the boxplots, the boxes represent the first (Q1)</i>	

LISTE DES FIGURES

<i>and third (Q3) quartiles, the band inside the boxes represent the median values. The whiskers represent the minimum and the maximum values whereas closed circles represent outliers.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure IV.1-3 : Spatial and temporal variation of CuT (A), PbT (B), CuD (C), PbD (D) and PbL (E). PbL stands for DGT-labile Pb in the manuscript. No data were collected for Pb DGT-labile fraction at IDuS because no DGT could be deployed at this site. Note that CuT, PbT and PbD concentrations scale is given in log-units. The period between the two black lines represent the dredging period.</i>	<i>133</i>
<i>Figure IV.1-4 : Spatial variations of microbial groups' abundance (cell.mL⁻¹) during the two define periods (during the reference and the dredging periods). SYN: Synechococcus-like cells, PPE: Photosynthetic picoeukaryotes-like cells. On the boxplots, the boxes represent the first (Q1) and third (Q3) quartiles, the band inside the boxes represent the median values. The whiskers represent the minimum and the maximum values whereas closed circles represent outliers.</i>	<i>138</i>
<i>Figure IV.3-1 : Variations of physico-chemical parameters during sediment resuspensions. Left panel represents their variations relatively to the initial properties of seawater. As a consequence, a value above the red dotted line will correspond to an increase compared to the initial sampled seawater value, whereas a value below this line will correspond to a decrease. The right panel represents their absolute variations, with initials values of seawater represented by the symbols on the Y axis line. No pH and Eh data could be recorded for Toulon at 5 minutes of mixing because of a technical problem.</i>	<i>171</i>
<i>Figure IV.3-2 : Variations of dissolved Mn and Fe during sediment resuspensions. Left panel represents their variation relatively to initial properties of seawater. As a consequence, a value above the red dotted line will correspond to an increase compared to the initial sampled seawater value, whereas a value below this line will correspond to a decrease. The right panel represents their absolute variations, with initials values of seawater represented by the symbols on the Y axis line.</i>	<i>176</i>
<i>Figure IV.3-3 : Variations of dissolved Cu, Cd and Pb during sediment resuspensions. Left panel represents their variation relatively to initial properties of seawater. As a consequence, a value above the red dotted line will correspond to an increase compared to the initial sampled seawater value, whereas a</i>	

LISTE DES FIGURES

<i>value below this line will correspond to a decrease. The right panel represents their absolute variations, with initials values of seawater represented by the symbols on the Y axis line.....</i>	<i>182</i>
<i>Figure V.1-1: Variation of pH and Eh (A), DOC and DIC (B), Pb and Ni (C), Cu and Mo (D), Al (E) and Fe (F) as a function of azide concentration. Column plots represent the mean value of triplicated experiments after 2 weeks of sediment and seawater continuous mixing. Error bars represent standard deviation. Horizontal lines represent initial values in seawater. Letters on the lots represent the significant variability between conditions coming from Tukey post-hoc comparisons.</i>	<i>196</i>
<i>Figure V.1-2: Heatmap of correlation intensity between studied trace metals and DOC. Correlations were calculated from 15 values corresponding to 5 triplicated azide concentrations. The color scale corresponds to Spearman's correlation coefficients. 1, 2 and 3 stars represent a pvalue <0.05, <0.01 and <0.001 respectively.</i>	<i>199</i>
<i>Figure V.1-3: Schematic conclusion representing the different processes occurring during the experiments.</i>	<i>201</i>
<i>Figure V.3-1 : Variation of pH (A), Eh (B) and O₂ (C) during the seawater/sediment mixing in the control condition. Only control condition is represented since there was no significant difference between conditions over time and since points were largely overlapping.</i>	<i>212</i>
<i>Figure V.3-2 : Metals whose dissolved concentrations increased (A), decreased (B), and remained unchanged (C) in the control condition after 30 min, 1 h, 1, 2, 3, 4 and 5 days of resuspension experiment. The metals displayed here belong to larger groups discriminated statistically in SI. Only control condition is represented since there was no significant difference between conditions over time and since points were largely overlapping.</i>	<i>214</i>
<i>Figure V.3-3 : Variation of dissolved Mn during the seawater/sediment mixing throughout different sterilization conditions after 30 min, 1 h, 1, 2, 3, 4 and 5 days of mixing.</i>	<i>216</i>
<i>Figure VI.2-1 : Comportement de Cu, Cd et Pb lors d'un mélange eau-sédiment à court et long terme.</i>	<i>223</i>

LISTE DES FIGURES

<i>Figure VI.3-1 : Représentation schématique de l'impact de la qualité et quantité de la matière organique sur la mobilisation des ETMMs. Dans le schema OF représente les organismes filteurs, POM représente la matière organique particulaire et BL représente les ligand biotiques.</i>	<i>225</i>
<i>Figure VI.4-1 : Deux exemples de stratégie d'échantillonnage au cours du temps : prélèvements en un point fixe (noir) ou prélèvement au niveau du panache (rouge).....</i>	<i>227</i>
<i>Figure VI.4-2 : Répartition granulométriques des classes de taille des sédiments bruts et après différents temps de mélanges. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard obtenue à partir des triplicats d'expérimentation.</i>	<i>230</i>
<i>Figure VI.6-1 : Variation de la structure des communautés microbiennes au cours d'un évènement de remise en suspension en laboratoire (Canino, 2019).</i>	<i>235</i>
<i>Figure VII.1-1 : Représentation schématique d'un experience permettant d'étudier l'impact de la durée et de l'intensité de la remise en suspension sur le transfert des ETMMs.</i>	<i>239</i>
<i>Figure VII.1-2 : Représentation schématique d'une expérience pouvant permettre une meilleure transposition des résultats obtenus en laboratoire aux études de terrain.</i>	<i>241</i>

LISTE DES FIGURES ANNEXES

<i>Figure SI. 1 : Vertical variation of pH and Eh in supernatant water and pore water of sediment cores from La Spezia, Olbia and Toulon.</i>	<i>115</i>
<i>Figure SI. 2 : Average daily wind intensity (A) and direction (B) recorded at the station La Mitre in Toulon Bay. Orange dots represent data with a Mistral wind whereas blue ones represent an East wind. Data provided by Meteo France.</i>	<i>151</i>
<i>Figure SI. 3 : Variation of CuT (A), PbT (B), CuD (C), PbD (D) and DGT-labile Pb (E) as a function of the average wind intensity recorded two days before sampling. that CuT, PbT and PbD concentrations scale is given in log-units.....</i>	<i>152</i>
<i>Figure SI. 4 : Location of the turbidity monitoring sites. Measurement sites are represented with the following marking, cross: dredging site (DS), closed triangle: entrance of the channel linking (EC), closed diamond: entrance of the dock (ED), closed circle: outside the dumping site (ODuS). ED is 300m and 200m away from ODuS and ECL, respectively. DS is 400m away from EC. The depth of ODuS and EC was close to 14m, when ED and ODuS were 10m and 7m deep, respectively.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure SI. 5 : Turbidity variation between the studied sites.</i>	<i>154</i>
<i>Figure SI. 6 : Characteristic of the sampled seawater used for the resuspension experiment.</i>	<i>184</i>
<i>Figure SI. 7 : Heatmap of correlation intensity between studied metals in the control condition. The color scale corresponds to Spearman's correlation coefficients. 1, 2 and 3 stars represent a pvalue <0.05, <0.01 and <0.001 respectively.</i>	<i>219</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.3-1: Minéralogie et importance relative des principaux composants des sédiments lithogènes (Fütterer, 2006).</i>	<i>44</i>
<i>Tableau I.3-2: Grands groupes d'organismes marins contribuant à la formation de sédiments biogéniques et à la minéralogie des sols squelettiques. Les foraminifères et les diatomées sont des groupes importants du plancton et du benthos. x = commun, (x) = rare (Fütterer, 2006).</i>	<i>46</i>
<i>Tableau I.3-3 : Séquence des réactions diagénétiques oxydant la matière organique (Jørgensen, 2006).</i>	<i>51</i>
<i>Tableau II.4-1: Tableau récapitulant les conditions et les paramètres d'analyse des métaux par voltamétrie.....</i>	<i>90</i>
<i>Table IV.1-1 : Ranges and average values of dissolved and total Cu and Pb concentrations (in nM) at the three sites monitored apart from the dredging period.</i>	<i>132</i>
<i>Table IV.1-2 : The ranges and average values of dissolved and total Cu and Pb concentrations (in nM) at the four sites monitored during the dredging period. Values in parentheses correspond to percentage and absolute (in nM) concentrations' increase compared to the reference period. Note that for IDuS no DGT were deployed. The stars (*) mean that there is a significant difference between the reference and the dredging period. ND stands for non-determined.....</i>	<i>141</i>
<i>Table IV.3-1 : Main characteristics of the sediments used in resuspension experiments. N1–N2: French limits for dredging sediments.....</i>	<i>165</i>
<i>Table IV.3-2 : Quantity of particulate Mn, Fe, Cu, Cd and Pb added by particles in the resuspension experiments.</i>	<i>167</i>
<i>Table IV.3-3 : Dissolved Mn, Fe, Cu, Cd and Pb concentration in sediment porewater. ND stands for Non-Determined.</i>	<i>167</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Table IV.3-4 : Concentration of Mn, Fe, Cu, Cd and Pb added by porewater in the resuspension experiments. ND stands for Non-Determined.....</i>	<i>168</i>
<i>Table IV.3-5 : Metals partitioning between the carrier phases in the selective extractions performed for the three studied sites, expressed in % of the total content.....</i>	<i>168</i>

LISTE DES EQUATIONS

<i>Équation I.3-1: Equation de la 1^{ère} loi de Fick avec J le flux diffusif à l'interface (nmol.cm⁻³.s⁻¹), ϕ la porosité du sédiment, D_{sed} le coefficient moléculaire de l'espèce dans le sédiment (cm².s⁻¹), $\partial C/\partial x$ la variation de concentration de l'espèce dans la zone de variation considérée.</i>	<i>56</i>
<i>Equation IV.3-1 : Quantity of particulate metal added in the mixin, where $[M_p]_{sediment}$ represents the particulate metal concentration in the sediment (in ug.g⁻¹) and $m_{added\ particles}$ (in g) the quantity of particles added in the mixing.....</i>	<i>166</i>
<i>Equation IV.3-2 : Concentration of added dissolved metal from porewater in the mixing. $[M_D]_{porewater}$ represents the dissolved metals concentration in porewater (in nM), while $V_{porewater}$ represents the added volume of porewater (in L) and V_{mixing} the final volume of the mixing (in L).</i>	<i>168</i>

INTRODUCTION

Le milieu aquatique, représentant 71 % (360×10^6 km²) de la surface de la Terre et 96% du volume biosphérique abrite 80% des organismes vivants ([Mangin, 2019](#)). La moitié de l'oxygène que nous respirons y est produite par les organismes unicellulaires de type phytoplancton ([Matas, 2018](#)). D'autre part, les océans et les mers sont connectés au milieu terrestre par les zones côtières ($1,6 \times 10^6$ km de côtes réparties sur 123 pays). Le milieu côtier constitue une source non négligeable de ressources, tant pour l'alimentation, au travers de la pêche et l'aquaculture (*Biodiversité tous vivants, 2020*), qu'en termes de matériaux ([Tortorici, 2019](#)) et de produits biologiques ([Massiot, 2009](#)). La présence de ces ressources ainsi que la possibilité d'exporter des marchandises ont poussé l'Homme à peupler les zones côtières. On estime que 44% de la population mondiale actuelle (ce qui équivaut à 3,4 milliards d'habitants, soit autant que la population mondiale en 1965) vit à moins de 150 km d'une façade maritime. Avec un tel développement démographique sur les côtes, le développement d'infrastructures (habitations, zones portuaires, zones agricoles, réseaux routiers) et d'activités industrielles (métallurgie, chimie, bois...) a connu un véritable essor ([Colas, 2012](#)). Toutefois, ce développement socio-économique rapide a engendré le rejet d'un nombre important d'éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMMs) dans l'environnement. Les ETMMs sont transportés dans le milieu aquatique *via* des sources ponctuelles (effluents industriels et urbains) ou diffuses (eaux de ruissellements et dépôts atmosphériques) sous forme particulaire, dissoute et colloïdale ([Oursel et al., 2013](#)). Cette contamination de la colonne d'eau sous forme dissoute ou particulaire peut être bioaccumulée par les organismes vivants, voire bioamplifiée à travers la chaîne trophique, résultant en une dégradation de la qualité des écosystèmes ainsi que de nos ressources alimentaires (exemple : organismes filtreurs telles que les moules ou les huîtres) ([Bocchetti et al., 2008](#); [Bocher et al., 2003](#)).

INTRODUCTION

Une partie de ces ETMMs introduits dans le milieu marin s'accumule dans les sédiments qui constituent un puits de contaminants. Néanmoins, lors de son vieillissement, le sédiment est altéré par de nombreux processus physiques, biologiques et chimiques. Parmi ces phénomènes, la diagénèse précoce contrôle les différents échanges d'éléments traces métalliques avec la colonne d'eau. En plus de ces processus strictement sédimentaires, des événements de remise en suspension de sédiments affectent les échanges de contaminants avec la colonne d'eau. Ces événements peuvent être liés à des phénomènes naturels (tempêtes, vagues, marées) et des activités anthropiques. Par exemple, le dragage des zones portuaires, nécessaire au bon fonctionnement, peuvent remettre en suspension d'importantes quantités de sédiments. Ces différents processus, naturels ou d'origine anthropique font également du sédiment une source de contamination en zone côtière.

Dans ce contexte, cette thèse porte sur le « *Comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés en zone côtière* », comportement qui reste encore largement à décrire et à comprendre notamment à la lumière de la diversité des contextes portuaires. En plus de la nécessité de comprendre ces comportements, la remobilisation des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments représente un intérêt direct pour la société comme peuvent en témoigner l'augmentation de la réglementation dédiée aux opérations de dragages, les conséquences de plus en plus visibles sur l'économie... Ce travail de recherche vise à approfondir la compréhension des mécanismes biogéochimiques responsables de la mobilisation des contaminants métalliques sédimentaires et de leur transfert dans la colonne d'eau.

Le manuscrit est organisé en 5 chapitres.

Le Chapitre I est une revue de la littérature scientifique existante relative au devenir des ETMMs dans les zones côtières, et à leurs transferts entre les différents compartiments dans un écosystème côtier. Les processus physiques et biogéochimiques contrôlant la mobilité

INTRODUCTION

des éléments dans le sédiment et à l'interface avec la colonne d'eau y sont notamment présentés. Une fois cette description effectuée, les objectifs scientifiques spécifiques de cette thèse seront précisés.

Le Chapitre II décrit la méthodologie employée pour répondre aux objectifs de cette thèse : l'échantillonnage dans différents ports, les observations de terrain et les différentes expériences de remise en suspension réalisées.

Les chapitres III à V présentent les résultats de ce travail de thèse sous forme d'articles scientifiques, parus, soumis ou en préparation. Le Chapitre III s'intéresse à l'impact des contextes portuaires sur le devenir des contaminants (Cu, Cd et Pb) dans le compartiment sédimentaire. Ainsi, la variabilité des séquences diagénétiques dans les sédiments superficiels est mise en lien avec les activités anthropiques environnantes. L'impact de ces pressions anthropiques sur la qualité de la matière organique est étudié, permettant ainsi de mieux appréhender son rôle dans la distribution des éléments traces métalliques de la fraction sédimentaire.

Le Chapitre IV évalue *in situ*, dans une première partie, l'effet d'une activité de dragage de sédiments très contaminés sur la dispersion de deux contaminants (Cu et Pb) remobilisés dans les fractions dissoutes et particulaires de la colonne d'eau. Ce chapitre fait également le lien entre cette opération de dragage et la distribution de microorganismes marins planctoniques. Dans une seconde partie, les paramètres abiotiques influençant la dynamique et l'amplitude de remobilisation d'éléments traces métalliques (Cu, Pb et Cd) lors de la remise en suspension de sédiments seront étudiés par des approches expérimentales en conditions contrôlées au laboratoire.

Le Chapitre V quant à lui présente des travaux réalisés dans l'optique d'évaluer la contribution microbienne sur le transfert des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments. Dans un premier temps, la pertinence de l'utilisation d'un poison

INTRODUCTION

inorganique (NaN_3) sera discutée. Dans un deuxième temps, des expériences de remobilisation durant lesquelles l'eau et/ou le sédiment auront été préalablement sélectivement stérilisés seront détaillées, permettant d'évaluer la contribution microbienne sur les transferts géochimiques.

Le Chapitre VI consiste en une discussion générale autour des principales conclusions qui reposent sur les résultats obtenus au cours de cette thèse.

Enfin, Le Chapitre VII contient une conclusion générale et les perspectives de recherche envisagées.

CHAPITRE I : GENERALITES

Le présent chapitre vise à décrire les objectifs de cette étude portant sur le « *comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés en zone côtière* » en s'appuyant sur la littérature scientifique existante.

La section [I.1](#) consistera à rappeler les notions d'éléments traces métalliques et métalloïdes. La section [I.2](#) permettra de faire un bilan des connaissances scientifiques relatives au comportement des éléments lors de leur transport à partir du compartiment d'origine (*i.e.* atmosphère, rivière...) jusqu'au sédiment. Les processus affectant les sédiments marins et, par conséquence, la mobilité des éléments seront récapitulés dans la section [I.3](#). La partie finale de ce chapitre (section [I.4](#)) rappellera le contexte socio-économique particulier de la Mer Méditerranée et décrira les objectifs de la thèse.

I.1 Les éléments traces métalliques et métalloïdes

Les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMMs) correspondent aux éléments naturellement présents dans l'environnement aquatique avec des concentrations inférieures à 1 µg.L⁻¹. Parmi les ETMMs, certains sont des éléments essentiels (Cu, Fe, Zn...), c'est-à-dire qu'ils sont nécessaires à la vie des organismes. Pour ces éléments, une concentration inférieure à un certain seuil pourra provoquer des carences, tandis que des concentrations trop élevées pourront devenir toxiques ([Wada, 2003](#)). D'autres ETMMs au contraire ne sont pas nécessaires au bon fonctionnement des organismes et peuvent, même à de très faibles doses, être toxiques. C'est notamment le cas de Cd, Hg ou encore Pb ([Tchounwou et al., 2012](#)).

Bien qu'une forte concentration en ETMM dans un milieu environnemental puisse être d'origine naturelle (notamment due à la composition de la roche et des sols environnants) ([Garnier et al., 2011](#); [Pérez-Carrera and Fernández Cirelli, 2010](#); [Smedley and Kinniburgh, 2002](#)), de nombreuses contaminations ont pour origine des activités anthropiques telles que les activités agricoles (utilisation d'engrais, [Mortvedt, 1996](#)), métallurgiques (mines et fonderies, [Barriada et al., 2007](#)), industrielles ([Wang and Wang, 2016](#)), urbaines ([Nicolau et al., 2012](#); [Oursel et al., 2014b](#)) ou encore la production et l'utilisation de ressources énergétiques comme les essences plombées ou les batteries ([Zurbrick et al., 2017](#)).

Le large panel de contaminants métalliques retrouvés dans le milieu naturel ainsi que leur toxicité ont poussé les autorités à surveiller et réglementer leurs émissions et leur présence dans l'environnement notamment au travers de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (DCSMM) et la réglementation Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).

I.2 Cycle des éléments chimiques dans un écosystème côtier

Le cycle géochimique des éléments au sein d'un compartiment va être influencé par les paramètres intrinsèques du compartiment, principalement les paramètres physico-chimiques et biologiques (*Elderfield, 2003*) ainsi que par ses interactions avec les compartiments avoisinants. Les écosystèmes côtiers, formés de plusieurs compartiments, constituent un système dynamique et complexe localisé à la jonction entre le milieu terrestre et le milieu océanique. Les apports du milieu terrestre au milieu côtier peuvent entraîner une contamination du milieu marin (apports urbains et industriels) (*Oursel et al., 2014b, 2013*).

I.2.1 Apports des éléments métalliques par les différents compartiments d'un écosystème côtier

I.2.1.1 Les apports terrigènes et atmosphériques

Les écosystèmes côtiers, interface entre plusieurs environnements (terre/fleuve/mer, côte/large, air/eau/sédiment...), sont délicats à étudier du fait de la dynamique et de la diversité des processus s'y produisant. La dynamique de ces processus peut être modifiée par des paramètres spatiaux et temporels qui impactent alors la composition du milieu.

La *Figure 1.2-1* schématise les différentes interactions entre compartiments d'un écosystème côtier.

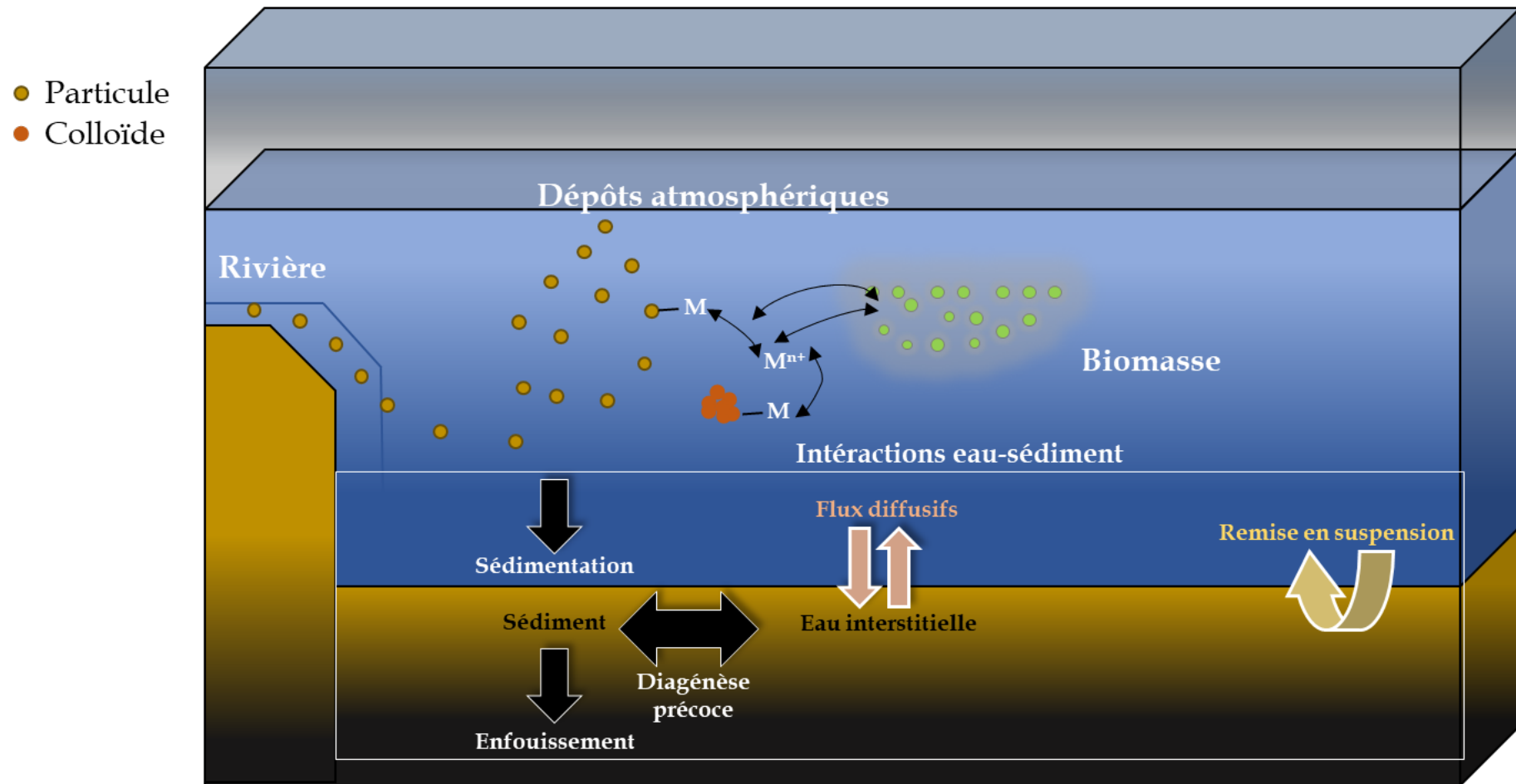


Figure I.2-1: Représentation schématique de différentes voies d'échange d'ETMMs entre les compartiments eau/sédiment/air caractéristiques d'un écosystème côtier, modifiée d'après (Dang, 2015).

Depuis la révolution industrielle, les émissions d'ETMMs de la croûte terrestre vers l'atmosphère et les milieux aquatiques ont augmenté, dénaturant ainsi la composition des eaux naturelles (*Gaillardet et al., 2003*). La concentration d'un élément dans un milieu donné est naturellement due à son abondance dans la croûte terrestre ainsi qu'à sa mobilité durant l'altération des roches et son transport. De ce fait, les concentrations en ETMMs dans les rivières s'étalent sur plus de 10 ordres de grandeur (*Figure I.2-2*). Lors de leur transport par les rivières, les concentrations en éléments peuvent varier en lien avec la modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique, potentiel redox, matière en suspension, ...). En zone estuarienne, le changement de salinité peut mener à une non-conservativité des éléments suite à des processus de sorption/désorption, dissolution/précipitation, coagulation/co-précipitation, sédimentation (*Campbell et al., 1988; Chiffoleau et al., 1994; Cindrić et al., 2015; Elbaz-Poulichet, 2005; Robert et al., 2004; Wang and Wang, 2016*).

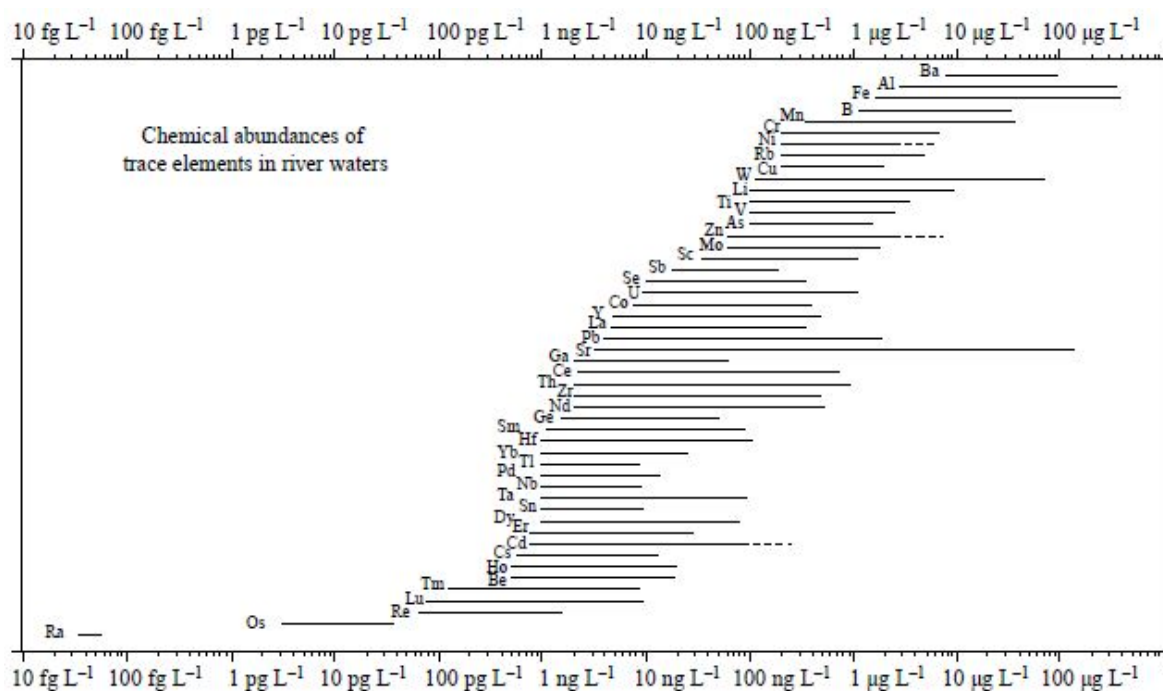


Figure I.2-2: Concentrations en éléments dissous dans les fleuves mondiaux (*Gaillardet et al., 2003*).

Les dépôts atmosphériques représentent, la deuxième source de contaminants inorganiques après les apports fluviaux (*Callender, 2003; Guieu et al., 1991*). Les particules atmosphériques peuvent être d'origine naturelle (érosion de la croûte terrestre et activité volcanique) ou anthropique (principalement liées aux moyens de transports, aux industries ...) (*Seigneur, 2019*). La dispersion du plomb émis par la combustion du charbon, son utilisation dans l'essence, l'industrie de ce métal ou encore l'incinération des déchets contenant du plomb demeure un exemple type de la dispersion de contaminants par l'atmosphère (*Boyle et al., 2014; Callender, 2003; Duce et al., 2009*).

1.2.1.2 Le devenir des éléments traces dans la colonne d'eau

Une fois dans le milieu aquatique, qu'ils soient sous forme particulaire, dissoute et/ou colloïdale (*Kennish, 2002*), les éléments traces sont sujets à de nombreuses réactions physico-chimiques et biologiques (*Stumm and Morgan, 1996*) affectant leur complexation et donc leur spéciation (*Figure 1.2-3*). Cette dernière est définie comme étant l'ensemble des espèces chimiques contenant un élément et inclut le partitionnement des éléments entre phases particulières et dissoutes. Pour une forme redox donnée, la complexation des éléments présents dans la phase dissoute est gouvernée par les ligands inorganiques (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ...) et organiques (oxalate, exo-polysaccharides, sidérophores, substances humiques, ...) (*Louis et al., 2009; Ritchie and Perdue, 2003*). Toutefois, les éléments dissous peuvent également réagir avec des particules inorganiques (argiles, oxyhydroxides de fer, ...), organiques (micro-organismes, matière organique particulaire, ...) ou mixtes (argiles recouvertes d'organismes biologiques ou de matière organique). Les éléments essentiels à la vie tels que Fe, Mo et Zn sont majoritairement enlevés de la colonne d'eau par assimilation biologique tandis que les éléments non essentiels tels que Al et Pb sont enlevés plutôt par sorption (*Bruland and Lohan, 2003*). Les sites de sorption présents sur les argiles ou les oxydes de fer sont considérés comme étant des fonctions hydroxyle ($-\text{OH}$) (*Manning, 1996*;

Reich et al., 2010) alors que les sites organiques à plus haute affinité pour les ETMMs sont considérés comme étant des fonctions acides carboxylique ou phénolique (*Ritchie and Perdue, 2003*). Les mécanismes d'enlèvement présentés ci-dessus sont des mécanismes réversibles, dépendant de multiples facteurs (température, concentrations dans la fraction dissoute et particulaire, le pH, la concentration en ligand). Ces mécanismes sont en compétitions les uns avec les autres. C'est notamment le cas dans le gradient de salinité au cours du mélange estuarien où les ions majeurs entrent en compétition avec les ETMMs sur les sites de complexation (*Cindrić et al., 2015; Elbaz-Poulichet, 2005; Oursel et al., 2013; Wang and Wang, 2016*).

Les éléments sous forme dissoute et particulaire peuvent également être bio-assimilés, faisant ainsi des organismes (organismes filtreurs tels que les moules ou les huîtres, les poissons...) des voies de transferts des éléments dans la chaîne alimentaire (*Abdou et al., 2019; Bocchetti et al., 2008; Capelli et al., 1978; Dang et al., 2015b*).

Enfin, les ETMMs liés aux particules peuvent également rejoindre le compartiment sédimentaire suite au dépôt des particules non assimilées ou excrétées par les organismes vivants.

I.2.1.3 Echanges colonne d'eau/sédiment

Les échanges d'ETMMs entre la colonne d'eau et la colonne sédimentaire sont régis par deux mécanismes principaux. Le premier mécanisme repose sur l'enrichissement ou la perte en particules dans la colonne d'eau. La remise en suspension de sédiments entraîne un enrichissement en ETMMs particulaires dans la colonne d'eau, qui participent alors aux transferts particulaire/dissous mentionnés dans la section précédente (I.2.1.2). Au contraire, la sédimentation des particules présentes dans la colonne d'eau entraîne une diminution des concentrations en ETMMs particulaires (*Ho et al., 2012; Saulnier and Mucci, 1999; Superville et al., 2015, 2014*). Le second mécanisme est lié à la répartition des éléments entre phase liquide et solide par mobilisation ou immobilisation dans la colonne sédimentaire (*Carman and Rahm, 1997; Dang et al., 2015b, 2014b; Haese et al., 2000; Rigaud et al., 2013*). Cette répartition peut induire un flux diffusif des éléments dissous entre l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire et la colonne d'eau (*Bruland and Lohan, 2003; Homoky et al., 2016; Rigaud et al., 2013*).

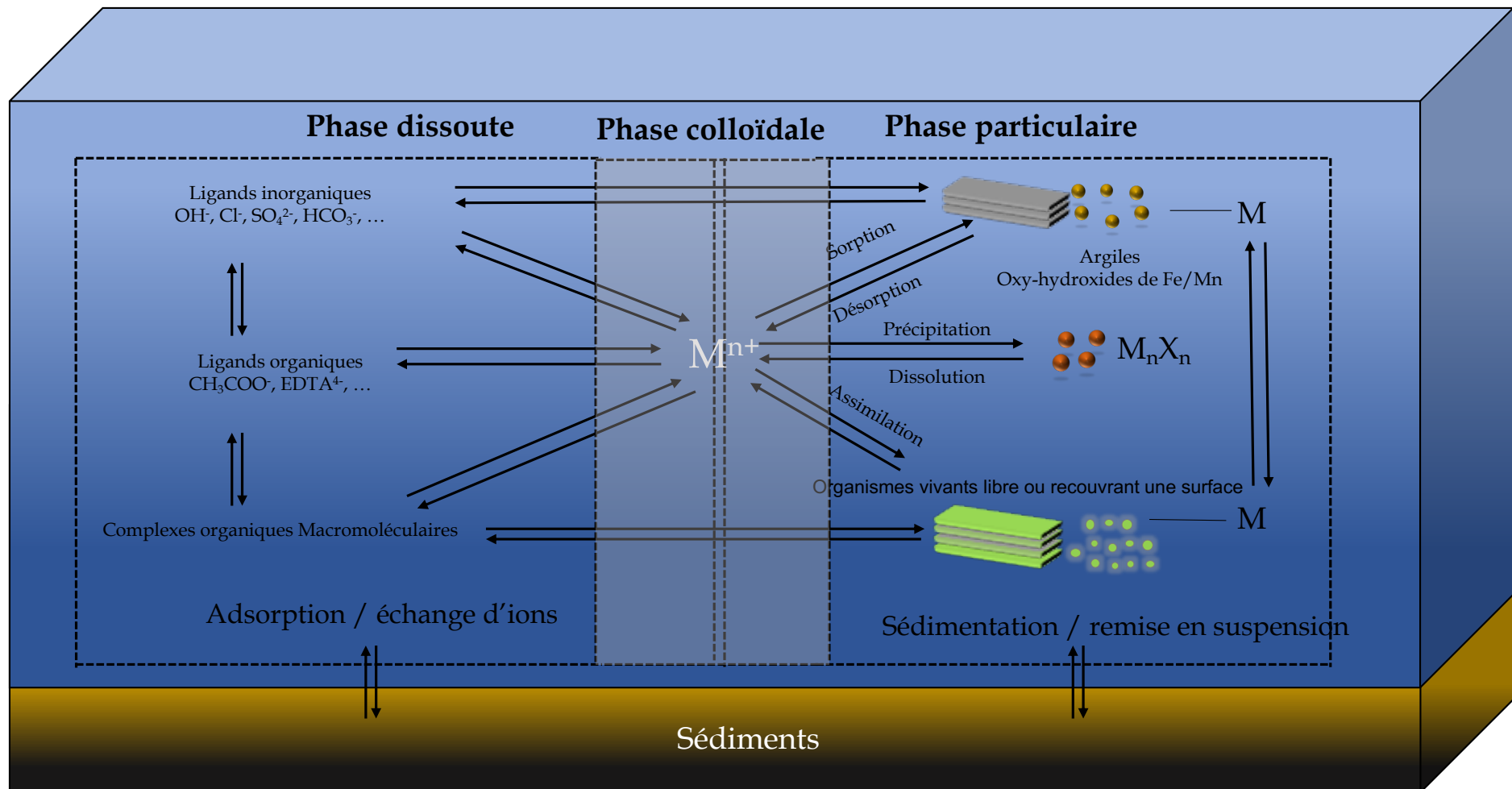


Figure I.2-3: Représentation schématique de la spéciation d'un cation M^{n+} dans un système aquatique (Buffle, 1989).

I.3 Le devenir des ETMMs au travers du compartiment sédimentaire

La nature du sédiment dépend de l'origine des particules déposées. En fonction de la nature du sédiment, les processus biogéochimiques affectant le compartiment sédimentaire vont être différents ([Serra, 1984](#)). Si un sédiment marin donné était constitué de particules issues d'une seule et même origine, quatre familles de sédiments pourrait être distinguées : lithogènes, biogènes, hydrogènes et cosmiques ([Fütterer, 2006](#)).

I.3.1 Source des sédiments marins

I.3.1.1 Les sédiments lithogènes

Les sédiments lithogènes dont l'origine provient de l'altération bio-physico-chimique des roches continentales ([Fütterer, 2006](#)) sont principalement apportés dans le milieu marin par voie fluviale ([Oursel et al., 2014a](#)). Le débit des rivières va ainsi contrôler, la quantité et la taille des particules qui vont être transportées, ce qui aura ainsi un impact sur la nature des particules charriées ainsi que sur leur teneur en éléments traces ([Elbaz-Poulichet, 2005; Oursel et al., 2014a](#)). Puisque le débit des rivières s'étale généralement sur plusieurs ordres de grandeur (e.g. L'Eygoutier, fleuve côtier se jetant dans la rade de Toulon, ayant un débit variant de 10 à 40 000 m³.h⁻¹ ([Nicolau et al., 2012](#))), la gamme de tailles des particules transportées est également large, allant de quelques micromètres à quelques mm ([Fütterer, 2006](#)). Bien que les rivières représentent le principal apport en particules dans les océans (~ 84%), le transport via les icebergs et les activités volcaniques (~ 7%) ainsi que par voies aériennes (~7%) constituent également un apport vers le milieu océanique ([Lisitzin, 1996](#)). La majeure partie des particules sédimentaires transportées par les rivières sont déposées dans les zones côtières protégées ou dans les grandes zones estuariennes. Seule une faible proportion de ces particules sera transportée vers le large et atteindra les mers profondes ([Fütterer, 2006](#)). La distribution géographique de la décharge particulaire dans le monde est

inégale puisque dépendante de la répartition des fleuves et de leur concentration en matière en suspension (*Fütterer, 2006*).

Les sédiments lithogènes sont principalement constitués de quartz, de calcite, d'aluminosilicates (feldspath, argiles) et d'oxydes de Fe, Ti... (*Tableau I.3-1*) (*Fütterer, 2006*). La fraction argileuse, représentant une grande proportion de la fraction fine, est caractérisée par la présence de kaolinite, mica (illites), chlorites ou smectite (*Tableau I.3-1*) (*Fütterer, 2006*). Les particules fines sont caractérisées par une grande surface spécifique ($30\text{-}600\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, (*Fütterer, 2006; Manning, 1996*)) et une forte affinité pour les ions (*Cancès et al., 2005; Lenoble et al., 2013, 2002; Naylor et al., 2004; Oursel et al., 2014a*). Ceci leur confère un rôle géochimique important.

Tableau I.3-1: Minéralogie et importance relative des principaux composants des sédiments lithogènes (Fütterer, 2006).

	relative importance	idealized composition
Quarz	+++	SiO_2
Calcite	+	CaCO_3
Dolomite	+	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Feldspars		
Plagioclase	++	$(\text{Na}, \text{Ca})[\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$
Orthoclase	++	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Muscovite	++	$\text{KAl}_2[(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Clay minerals		
Kaolinite	+++	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Mica Group		
e.g. Illite	+++	$\text{K}_{0.8-0.9}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Chlorite Groupe		
e.g. Chlorite s.s.	+++	$(\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_1\text{Fe}_y)\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Smectite Groupe		
e.g. Montmorillonite	+++	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Heavy minerals, e.g.		
Amphiboles		
e.g. Hornblende	+	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}[\text{Si}_7, \text{Al}_{22}](\text{OH})_2$
Pyroxene		
e.g. Augite	+	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$
Magnetite	-	Fe_3O_4
Ilmenite	-	FeTiO_3
Rutile	-	TiO_2
Zircon	-	ZrO_2
Tourmaline	-	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$
Garnet		
e.g. Grossular	-	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

I.3.1.2 Les sédiments biogènes

Au sens large du terme, les sédiments biogènes comprennent tous les matériaux solides formés par la biosphère, comme les restes et fragments des structures des organismes vivants (coquilles des mollusques, structure calcaire des coraux, les frustules des diatomées ...) ([Fütterer, 2006](#)). L'accumulation à long terme de ce type de sédiment représente ainsi une archive de l'évolution des espèces, en montrant l'impact des changements environnementaux sur l'évolution des différentes formes de vie ([Fütterer, 2006](#); [Skinner, 2005](#)).

Les sédiments biogènes sont principalement constitués de matériaux carbonatés (calcite, aragonite), sulfatés (barite, celestite) ou siliceux (opale) ([Tableau I.3-2](#)) ([Fütterer, 2006](#); [Li and Schoonmaker, 2003](#); [Skinner, 2005](#)). Bien que les plantes et les animaux marins soient nombreux et divers, très peu de groupes peuvent produire des matériaux solides contribuant à la formation de sédiments. Parmi ces groupes capables d'une contribution significative, peu d'entre eux ont une abondance suffisante pour participer à la formation de sédiments biogènes ([Tableau I.3-2](#)).

Contrairement aux sédiments lithogènes, l'abondance de coquilles planctoniques et ainsi de sédiments biogéniques augmente avec une distance croissante du littoral vers l'océan ouvert ([Fütterer, 2006](#)). Une large variété d'organismes sont capables de bio-minéraliser le calcium et le silicium. Dans la zone photique dont l'épaisseur mesure environ 100 m ces organismes sont les coccolithophorides ou encore les diatomées. Au contraire, dans les sédiments profonds, ce sont les foraminifères calcaires, radiolaires siliceux et silicoflagellés qui vont produire des suintements biogéniques siliceux et calcaires ([Tableau I.3-2](#)) ([Fütterer, 2006](#)).

En plus des groupes mentionnés ci-dessus, les mollusques planctoniques, les aragonites ptéropodes ainsi que certains dinoflagellés formant des kystes calcaires contribuent également à la formation des sédiments (*Figure I.3-2*) (*Fütterer, 2006*).

Tableau I.3-2: Grands groupes d'organismes marins contribuant à la formation de sédiments biogéniques et à la minéralogie des sols squelettiques. Les foraminifères et les diatomées sont des groupes importants du plancton et du benthos. x = commun, (x) = rare (*Fütterer, 2006*).

	Aragonite	Aragonite + Calcite	Mg-Calcite	Calcite	Calcite + Mg-Calcite	Opal	divers
Plankton							
Pteropods	x						
Radiolarians						x	celestite
Foraminifera	(x)		x	x	x		
Coccolithophores				x			
Dinoflagellates			x				organic
Silicoflagellates						x	
Diatoms						x	
Benthos							
Chlorophyta	x						
Rhodophyta	x		x		(x)		
Phaeophyta	x						
Sponges	x		x			x	celestite
Scleratinian corals	x						
Octocorals	x		x				
Bryozoens	x	x					
Brachiopods				x			phosphate
Gastropods	x	x					
Pelecypods	x	x		x			
Decapods			x				phosphate
Ostracods	(x)		x				
Barnacles	(x)		x				
Annelid worms	x	x	x			(x)	phosphate
Echinoderms			x				phosphate
Ascidians	x						

I.3.1.3 Les sédiments hydrogènes et cosmiques

Bien que les sédiments hydrogènes et cosmiques puissent être distribués sur toute la surface océanique, du fait de leur faible abondance, ils ne représentent qu'une fraction mineure vis-à-vis des autres types de sédiment (*Fütterer, 2006*). Les sédiments hydrogènes peuvent être subdivisés en deux catégories. La première catégorie est constituée de sédiments « précipités » correspondant aux composés inorganiques primaires ayant directement précipité depuis l'eau de mer (*i.e.* chlorure de sodium). La seconde catégorie correspond à des

sédiments « halmyrolysé » qui sont des composés secondaires issus des réactions entre le sédiment et l'eau de mer qui par la suite sont altérés *in-situ* mais dont l'altération s'effectue avant la diagénèse. Ce sont par exemple les minéraux argileux (montmorillonite, nontronite, glauconite, zeolite...), la barite ou encore les oxy-hydroxydes de fer et manganèses ([Elderfield, 1976](#); [Fütterer, 2006](#); [Li and Schoonmaker, 2003](#)). Quant aux sédiments cosmiques, ils sont constitués de débris macroscopiques de météorites, sous forme de sphérules métalliques (Fe, Ni) ou silicatés ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ou $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, ([Li and Schoonmaker, 2003](#))).

I.3.2 La classification sédimentaire

Puisque les sédiments marins ne sont pas homogènes et que leur formation provient de particules issues d'origines variées, une classification se basant sur l'origine des particules, leur distribution en taille, leur composition chimique et minéralogique, a vu le jour. De ces caractéristiques, deux grandes familles de sédiments ressortent, les sédiments terrigènes et les sédiments pélagiques ([Fütterer, 2006](#)).

Les sédiments terrigènes sont principalement composés de particules lithogènes issues de l'altération des roches (sables, limons et argiles, [Figure I.3-1](#)) ayant été transportés par les rivières. Ils contiennent également une fraction de matériaux biogènes (coquilles ...) produits en milieu continental ([Fütterer, 2006](#)).

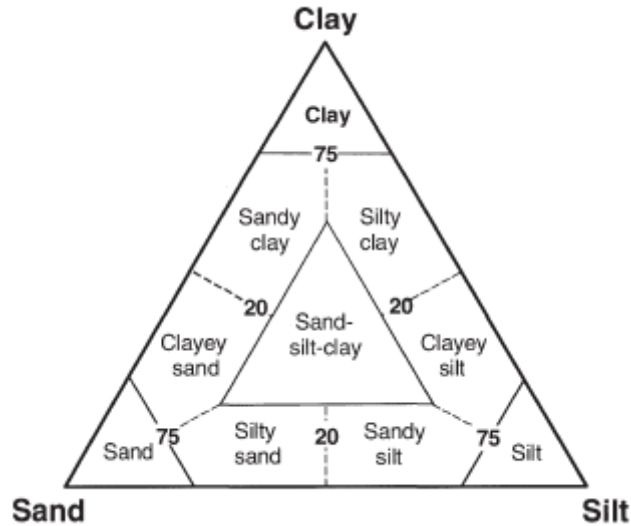


Figure 1.3-1: Diagramme ternaire de la distribution granulométrique sable-limon-argile montrant les principaux noms des sédiments lithogènes (Shepard, 1954).

A contrario des sédiments terrigènes, les sédiments pélagiques sont caractérisés par une grande fraction de minéraux hydrogènes, de débris biogènes marins et de minéraux cosmiques (Figure 1.3-2) (Fütterer, 2006).

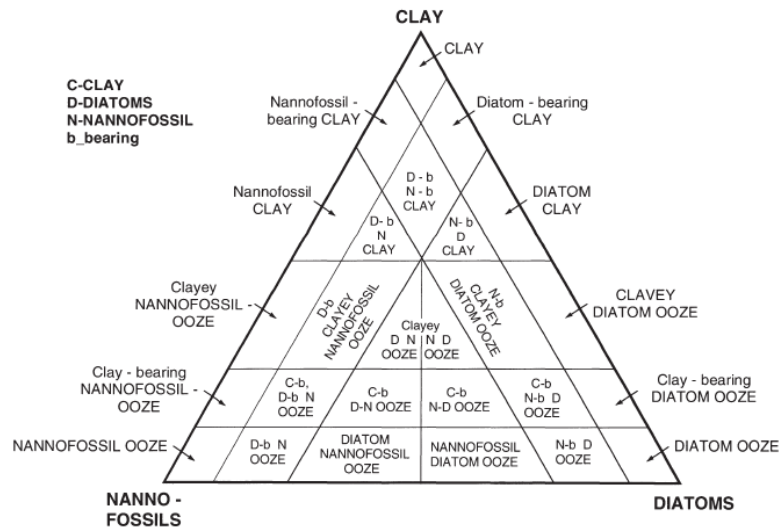


Figure 1.3-2: Classification des sédiments pélagiques selon les principaux constituants (Fütterer, 2006).

I.3.3 Les processus physiques, biologiques et chimiques sédimentaires affectant le comportement des ETMMs

En milieu côtier, les sédiments sont régulièrement perturbés par des phénomènes physiques, chimiques et biologiques. C'est l'ensemble de ces processus qui contrôle la dynamique des éléments dans les sédiments et par conséquent influence leur cycle biogéochimique.

Les sédiments de surface (correspondant aux 50 premiers centimètres de la colonne sédimentaire), sous l'influence de dépôts de matières fraîches et réactives ([Martin and Sayles, 2003](#)) constituent la principale couche d'interaction avec la colonne d'eau. Parmi les facteurs contrôlant la dynamique sédimentaire et la mobilité des éléments dans ces sédiments de surface, quatre processus principaux ont été mis évidence : la diagénèse précoce, la diffusion élémentaire, la bioturbation et la remise en suspension de sédiments ([Dang et al., 2014b](#); [Haese et al., 2000](#); [Ho et al., 2012](#); [Rigaud et al., 2013](#)). L'influence de ces processus sera différente en fonction de la nature des sédiments évoquée précédemment.

I.3.3.1 La diagénèse précoce

La diagénèse précoce est définie comme étant l'ensemble des processus biogéochimiques ayant lieu lors de la minéralisation biotique de la matière organique sédimentaire (MOS). L'oxydation de cette MOS lors de la diagénèse précoce contrôle la mobilité des éléments/espèces chimiques. En effet, lors de la décomposition de la MOS, les éléments la composant sont mobilisés dans l'eau interstitielle (C, N, Si, P...) ([Metzger et al., 2007](#); [Scholz and Neumann, 2007](#); [Tankere-Muller et al., 2007](#)). De plus, lors de la minéralisation biotique de la matière organique, les microorganismes utilisent des oxydants (Mn, Fe, ...) ([Dang et al., 2014a](#); [Froelich et al., 1979](#); [Thamdrup et al., 1994](#)) qui sont ainsi mobilisés dans la colonne sédimentaire en fonction des réactions redox mises en jeux. Parmi

ces oxydants il y a des solides porteurs, et une des conséquences de leur utilisation est que les éléments qui y sont associés peuvent être libérés lors la réduction des oxydes ou co-précipités en fonction des produits d'oxydoréduction, comme avec les sulfures (*Dang et al., 2014b; Rigaud et al., 2013; Robert et al., 2004; Scholz and Neumann, 2007*). Ainsi, le processus de minéralisation impacte la dynamique d'un grand nombre d'éléments.

La minéralisation de la matière organique sédimentaire est catalysée par des réactions enzymatiques provoquées par les microorganismes benthiques, utilisant la matière organique comme source de carbone et d'énergie (*Schulz, 2006*). Ces réactions enzymatiques conduisent à l'oxydation de la matière organique en CO₂. Ainsi, la matière organique, en particulier la matière organique particulaire (*Burdige, 2002*) jouera le rôle de donneur d'électron (*i.e.* le réducteur) tandis que les divers oxydants seront utilisés par les microorganismes en fonction de leur disponibilité et de leur efficacité énergétique respective (*i.e.* production d'énergie libre par mole de carbone organique oxydé). De ce fait, une succession verticale théorique des principaux oxydants consommés peut être décrite, débutant en dessous de l'interface eau-sédiment et suivant l'épuisement progressif et successif des oxydants (*Tableau I.3-3*) (*Jørgensen, 2006; Schulz, 2006*). La colonne sédimentaire peut ainsi être découpée en quatre zones distinctes où se produisent les différentes réactions d'oxydo-réduction (*Froelich et al., 1979*). La première zone située sous l'interface eau-sédiment (zone oxiqne) est caractérisée par la présence d'oxygène, oxydant le plus favorable énergétiquement et donc utilisé jusqu'à épuisement. La seconde zone est caractérisée par l'absence d'oxygène et l'utilisation des nitrates, puis des oxy-hydroxydes de Fe et Mn (zone suboxiqne). La troisième zone est caractérisée par la présence de sulfure dissous issus de la réduction d'importantes quantités de sulfates (zone anoxiqne). Enfin la méthanogénèse, le métabolisme respiratoire dominant lorsque les sulfates sont limitants, caractérise la quatrième et ultime zone de la séquence diagénétique (zone méthanogénique) (*Tableau I.3-3*). L'épaisseur relative de ces zones varie

en fonction du taux de sédimentation, de la disponibilité en oxydants, de la teneur en matière organique labile et de l'activité microbienne. Les apports de matière organique terrestre (lessivage des bassins versants) mais également marine (bloom planctonique) sont soumis à des variations saisonnières (*Dang et al., 2014a*) qui vont modifier l'activité microbienne, tout comme les changements saisonniers de température. Cette saisonnalité va ainsi générer des variations dans les profondeurs auxquelles sont rencontrées les différentes zones de la séquence diagénétique (*Dang et al., 2014a*).

Tableau I.3-3 : Séquence des réactions diagénétiques oxydant la matière organique (*Jørgensen, 2006*).

Zonation diagénétique	Réactions diagénétiques
Zone oxique	$(\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1)
Zone suboxique	$5(\text{CH}_2\text{O}) + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (2)
	$5(\text{CH}_2\text{O}) + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$ (3)
	$(\text{CH}_2\text{O}) + 7 \text{CO}_2 + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ (4)
Zone anoxique	$2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$ (5)
Zone méthanogénique	$4 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (6)

En dessous de l'interface eau-sédiment, dans la zone oxique, le premier oxydant à être consommé par les bactéries est l'oxygène dissous. Les bactéries vont réduire l'oxygène dissous en produisant en CO_2 selon l'équation 1 exprimée dans le *Tableau I.3-3*. L'apport en oxygène dissous dans le sédiment s'effectue principalement par diffusion moléculaire à partir de la colonne d'eau, bien que des événements de bioturbation puissent également y contribuer

(*Burdige, 2007; Rigaud et al., 2013*). L'épaisseur de sédiment oxique dépend ainsi à la fois de l'oxygénation de la colonne d'eau et de la réactivité diagénétique consommant l'oxygène dans les sédiments. Il faut noter que la consommation d'oxygène dissous n'est pas uniquement due à la respiration aérobie des organismes benthiques, mais également à l'oxydation des espèces inorganiques réduites (Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S et CH_4) provenant des couches inférieures. Dans les sédiments côtiers où la teneur en matière organique est généralement importante, l'oxygène dissous est très rapidement consommé (dans les premiers mm/cm) (*Gao et al., 2009; Rabouille et al., 2003; Rigaud et al., 2013*).

La dénitrification est une des réactions ayant lieu dans la zone suboxique du compartiment sédimentaire. Elle repose sur la réduction des nitrates en N_2 pour dégrader la matière organique sédimentaire suivant la réaction 2 dans le *Tableau I.3-3*. Lorsque les nitrates sont épuisés, les prochains oxydants utilisés par les organismes dans la zone suboxique sont les oxy-hydroxydes de manganèse (IV) et de fer (III). La réduction de ces oxydes conduit à leur dissolution produisant ainsi du Mn (II) et du Fe (II) dissous dans l'eau interstitielle suivant les réactions 3 et 4 présentées dans le *Tableau I.3-3*.

Lorsque le stock des accepteurs terminaux d'électrons a été épuisé dans la zone suboxique, l'utilisation des sulfates par les microorganismes sulfato-réducteurs pour minéraliser la MOS devient dominante. La sulfatoréduction génère des sulfures, suivant l'équation 5 dans le *Tableau I.3-3*, et marquant l'apparition de la zone anoxique (*Jørgensen and Kasten, 2006*).

Lorsque les sulfates deviennent limitants, la méthanogénèse devient alors le métabolisme respiratoire microbien dominant (*Jørgensen and Kasten, 2006*), marquant le début de la zone méthanogénique. Toutefois, les réactions méthanogéniques, représentées par l'équation 6 dans le *Tableau I.3-3*, restent limitées en milieu marin. En effet, même dans les couches profondes du sédiment, les teneurs en sulfate demeurent conséquentes grâce au flux

de diffusion permanent depuis la colonne d'eau, où les sulfates représentent une des espèces ioniques majeures (*Canavan et al., 2006*).

Dans chacune des zones de la séquence diagénétique, la minéralisation de la matière organique génère du dioxyde de carbone, des phosphates, des carbonates et de l'azote inorganique.

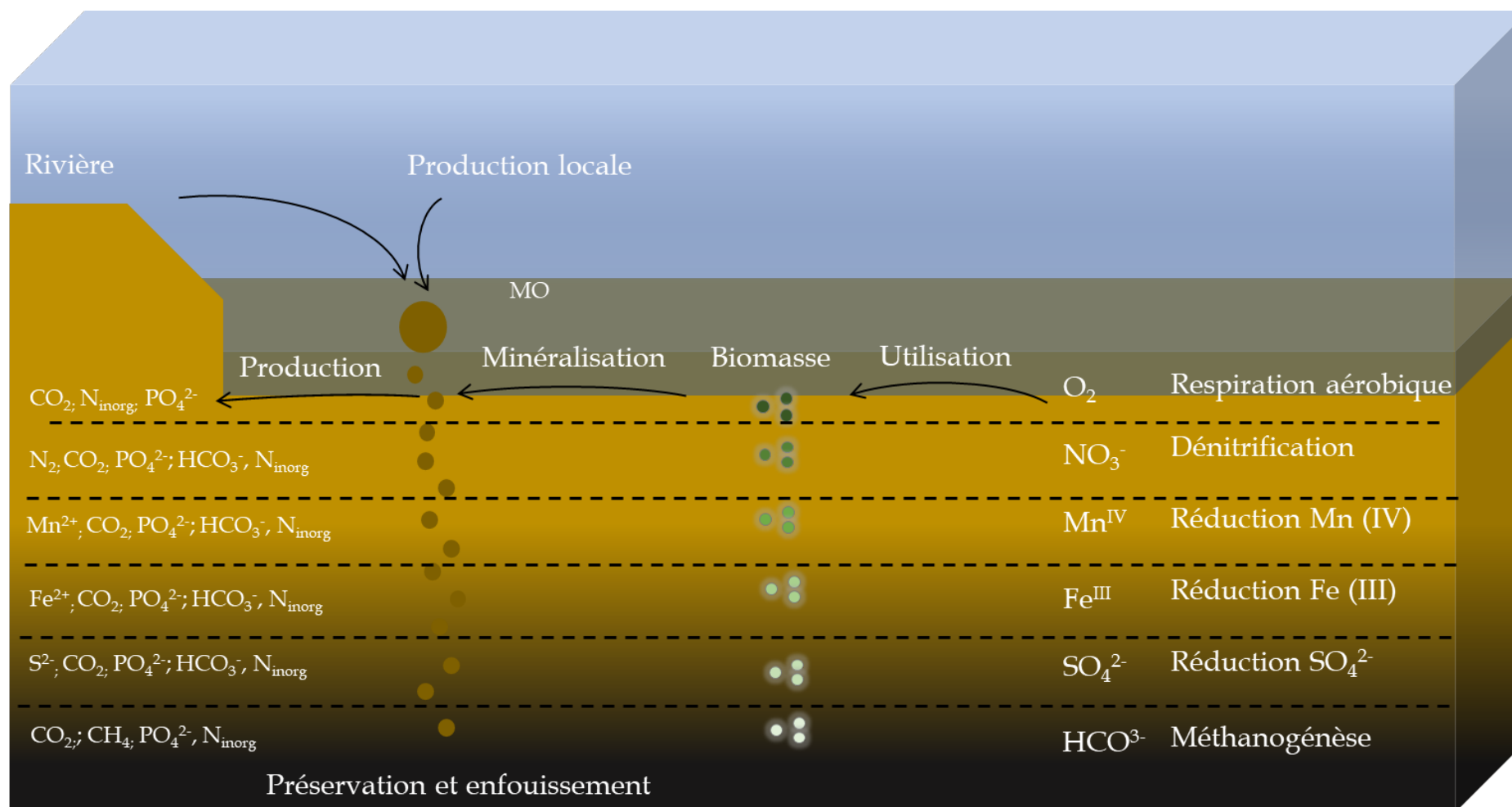


Figure I.3-3 : Bilan des zonations verticales des réactions de transfert d'électrons servant à la minéralisation de la matière organique sédimentaire.

I.3.3.2 *Lien entre diagénèse précoce et mobilité des éléments traces métalliques*

Dans la fraction solide du sédiment, les éléments traces métalliques sont présents sous différentes formes, dont la proportion varie en fonction de la zone diagénétique que l'on étudie. En effet, en milieu oxique et suboxique, les ETMMs de la fraction solide sont majoritairement associés aux particules possédant de grandes surfaces spécifiques et les plus grandes capacités d'échange cationiques, à savoir les oxy-hydroxides de Mn et Fe, les carbonates, les argiles ou la MOP (*Cancès et al., 2005; Dang et al., 2015a, 2014b; Lenoble et al., 2002*). Une fois dans la zone anoxique, la spéciation des ETMMs est principalement régie par les sulfures (*Jørgensen and Kasten, 2006; Luoma and Rainbow, 2008; Naylor et al., 2004*). Dans les eaux interstitielles, les ETMMs dissous présentent une spéciation relativement proche de celle de la colonne d'eau (ions libres, complexes inorganiques et organiques) (*Mason, 2013*). La spéciation des ETMMs dans les eaux interstitielles peut varier en fonction de la production de sulfure.

Dans la zone suboxique, les ETMMs préalablement adsorbés ou co-précipités avec les oxy-hydroxydes de Mn et de Fe sont libérés dans l'eau interstitielle suite à la réduction de ces oxydes (*Dang et al., 2015a, 2014b; Rigaud et al., 2013; Wu et al., 2015*). Du fait de l'augmentation des concentrations en ETMMs dans l'eau interstitielle, la mobilité de ces derniers vers la colonne d'eau augmente puisque leur diffusion est directement proportionnelle à leur distribution entre la phase dissoute et la phase solide. Dans la zone anoxique, les concentrations en éléments métalliques dissous sont faibles du fait de leur co-précipitation avec les carbonates, et surtout les sulfures (*Emerson et al., 1984; Lyons and Fitzgerald, 1983; Shaw et al., 1990*). Les éléments métalliques se retrouvent notamment sous forme de sulfures métalliques (ex : PbS, ZnS, CdS, HgS, ...) ou adsorbés sur FeS, finissant alors inclus dans la pyrite (FeS₂) (*Morse et al., 1987; Morse and Luther, 1999*). Les sulfures

métalliques (regroupés sous le terme d'Acide Volatile Sulfides, AVS) étant amorphes, ils sont facilement réoxydables contrairement à la pyrite qui est plus stable (Billon *et al.*, 2002). Ces réactions d'adsorption et de co-précipitation conduisent à l'immobilisation de l'essentiel des ETMMs dans la fraction solide, les concentrations en ETMMs dans l'eau interstitielle de la zone anoxique sont de ce fait généralement faibles.

I.3.3.3 Les flux diffusifs de ETMMs à l'interface eau-sédiment

Du fait des réactions diagénétiques ayant lieu dans la colonne sédimentaire, générant soit une mobilisation, soit une immobilisation d'un élément métallique, un gradient de concentration entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau va apparaître. Ce gradient génère une diffusion moléculaire des espèces chimiques en jeu entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau au travers de l'interface eau-sédiment, qui constitue la frontière physique entre les deux compartiments. Le flux d'éléments à l'interface eau-sédiment est généralement estimé par la 1^{ère} loi de Fick (Équation I.3-1).

$$J = -\phi \times D_{sed} \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

Équation I.3-1: Equation de la 1^{ère} loi de Fick avec J le flux diffusif à l'interface (nmol.cm⁻³.s⁻¹), ϕ la porosité du sédiment, D_{sed} le coefficient moléculaire de l'espèce dans le sédiment (cm².s⁻¹), $\partial C/\partial x$ la variation de concentration de l'espèce dans la zone de variation considérée.

Le flux diffusif dépend de l'élément et peut avoir lieu de la colonne d'eau vers l'eau interstitielle ou inversement. Par exemple, dans la couche de surface proche de l'interface eau-sédiment, le flux diffusif d'oxygène a lieu de la colonne d'eau vers l'eau interstitielle. Ce flux est généralement important puisque la consommation d'oxygène par les organismes benthiques est également importante (Rigaud *et al.*, 2013). A l'inverse, les ions ammoniums libérés dans l'eau interstitielle par la minéralisation de la matière organique particulaire des sédiments vont migrer par diffusion vers la zone oxiq, où ils seront oxydés en nitrate par les

bactéries (*Hensen et al., 2006*). Une fois libérés dans l'eau interstitielle suite à la réduction des oxydes de Fe et Mn, les ions Mn^{2+} et Fe^{2+} n'ayant pas précipité avec les carbonates ou les sulfures sont transportés par diffusion vers la zone oxygène (*Thamdrup et al., 1994*). Concernant les sulfates, leur déplétion dans l'eau interstitielle suite à leur réduction en sulfure est minimisée par le flux diffusif de la colonne d'eau vers l'eau interstitielle (*Jørgensen et al., 2001*).

Le flux diffusif des ETMMs est ainsi dépendant de la dynamique sédimentaire et de l'élément. La minéralisation de la matière organique ainsi que la réduction des oxydes de Mn et Fe vont libérer les ETMMs dans l'eau interstitielle générant un flux diffusif vers la colonne d'eau (*Dang et al., 2014b; Rigaud et al., 2013; Robert et al., 2004*). Au contraire, la réduction des sulfates en sulfure permet l'apparition de nouvelles phases porteuses à haute affinité pour les ETMMs libérés dans l'eau interstitielle, ce qui permet d'atténuer leur mobilité et ainsi diminuer les flux à l'interface eau-sédiment (*Scholz and Neumann, 2007*).

I.3.3.4 Impact de la bioturbation sur le sédiment

La bioturbation correspond au mélange de soluté et de solide, dans les sédiments ou à l'interface avec la colonne d'eau, par les mouvements des organismes benthiques. Contrairement au flux diffusif qui ne concerne que des substances dissoutes, la bioturbation affecte à la fois la fraction dissoute et solide. La bioturbation augmente sensiblement le transport des espèces dissoutes en fonction des sédiments étudiés (*Aller, 1998a; Fenchel and Glud, 1998; Glud et al., 1995*). La bioturbation impacte également la séquence diagénétique en maintenant le fer et le manganèse sous forme oxydées et améliore ainsi l'oxydation potentielle des sulfures en sulfates (*Aller, 1994a, 1994b*). De plus, la re-minéralisation de la matière organique dans les sédiments bioturbés semble augmenter en raison de

l'augmentation du stock de carbone organique et de la présence d'oxygène dissous (*Aller and Cochran, 2019; Kristensen and Holmer, 2001*).

I.3.3.5 Effets de la remise en suspension sur les concentrations en éléments dans la colonne d'eau

La remise en suspension des sédiments représente également un phénomène permettant la mobilisation des ETMMs dans la colonne d'eau. L'origine des événements de remise en suspension peut être naturelle (tempête, houle, bioturbation...) ou anthropique (trafic maritime, dragage de sédiments...). En fonction de la nature de l'évènement, le compartiment sédimentaire ne sera pas impacté de la même manière. En effet, durant les événements naturels, la hauteur de la colonne sédimentaire impactée est généralement limitée (quelques mm à plusieurs cm) et la durée du phénomène peut être relativement importante (de plusieurs heures à plusieurs jours, plusieurs fois dans l'année) (*Cooper et al., 2016; Kristensen et al., 1992; Rollnic et al., 2018*). Au contraire, les activités anthropiques (ex. trafic maritime, dragage) impacteront une couche de sédiment plus importante (dizaines de centimètres à quelque mètres), mais la surface de sédiments affectée (intérieur des ports ou zones de constructions nouvelles) et la durée de remise en suspension (quelques minutes à quelques heures, ou sur plusieurs jours avec un rythme discontinu) sont bien plus limitées. Localement, l'augmentation de la teneur en MES peut dépasser plusieurs centaines de mg.L^{-1} atteignant parfois plusieurs dizaines de g.L^{-1} (*Fettweis et al., 2016; Jafar-Sidik et al., 2017; Jones et al., 2015*). Ainsi, lors de la remise en suspension de sédiments, les ETMMs sous forme particulaire intègrent la colonne d'eau.

Suite à une remise en suspension, la mobilité des ETMMs est perturbée par le changement des conditions rédox. Les particules issues d'un environnement suboxique et/ou anoxique sont transportées dans un environnement très oxique, entraînant une modification

de leur spéciation et de nombreuses réactions. Différentes phases porteuses sont affectées, influençant par conséquent la mobilité des ETMMs (*Cappuyens and Swennen, 2005; Ciffroy et al., 2019; Dang et al., 2020; Ho et al., 2012; Monnin et al., 2018*). Par exemple, l'oxydation des phases sulfurées va mobiliser les éléments préalablement liés, selon une dynamique qui dépendra de l'élément considéré (*Caetano et al., 2002; Caille et al., 2003; Dang et al., 2020; Ho et al., 2012; Monnin et al., 2018; Saulnier and Mucci, 1999*).

Conjointement à l'oxydation des phases sulfurées qui libèrent des éléments dans la colonne d'eau sous forme dissoute, l'apport de l'eau interstitielle contenue dans les sédiments lors de leur remise en suspension contribuera également à l'augmentation des concentrations dissoutes en éléments. C'est notamment le cas du Fe et du Mn.

Bien que les ETMMs puissent être mobilisés dans la colonne d'eau, l'apparition de nouvelles phases porteuses, résultat de réactions d'oxydation des éléments nouvellement introduit, pourra immobiliser les ETMMs sur les particules. En effet, Fe et Mn dissous finiront par être précipités sous forme d'oxy-hydroxides pouvant entraîner de nouvelles co-précipitations de cations métalliques. De plus, la remise en suspension de particules organiques (*i.e.* matière organique particulaire) permettra également un enlèvement des éléments dissous grâce à des phénomènes de sorption. Les microorganismes sont par ailleurs capables de modifier la mobilité des ETMMs. En effet, la dégradation de la matière organique par les microorganismes permet la mobilisation des ETMMs vers la fraction dissoute. De plus, l'oxydation biotique des sulfures métalliques semblent être plus importante que leur oxydation abiotique démontrant le rôle des microorganismes sulfato-oxydants sur la mobilité des ETMMs (*Luther et al., 2011*). Cependant, la contribution microbienne sur les transferts d'ETMMs lors des événements de remise en suspension demeure indéterminée.

A partir des nouvelles conditions induites par la remobilisation, les cinétiques de réaction vont définir le devenir des éléments. Par exemple, la cinétique de précipitation de Fe (quelques minutes) est connue pour être bien plus rapide que celle de Mn (quelques heures à quelques jours) (*Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018; Morgan, 2005; Rose and Waite, 2003; Saulnier and Mucci, 1999*). Des études en laboratoire ont pu mettre en évidence que la durée de l'évènement de remise en suspension pouvait influencer la mobilité des ETMMs (*Cappuyns and Swennen, 2005; Ciffroy et al., 2019; Dang et al., 2020; Ho et al., 2012; Monnin et al., 2018*).

La *Figure I.3-4* récapitule l'ensemble des processus de mobilisation/immobilisation des ETMMs lors d'une remise en suspension. L'ensemble des processus ayant lieu sont en compétition et la résultante de ces processus sur le transfert des ETMMs dépend de la cinétique des processus qui est élément dépendant.

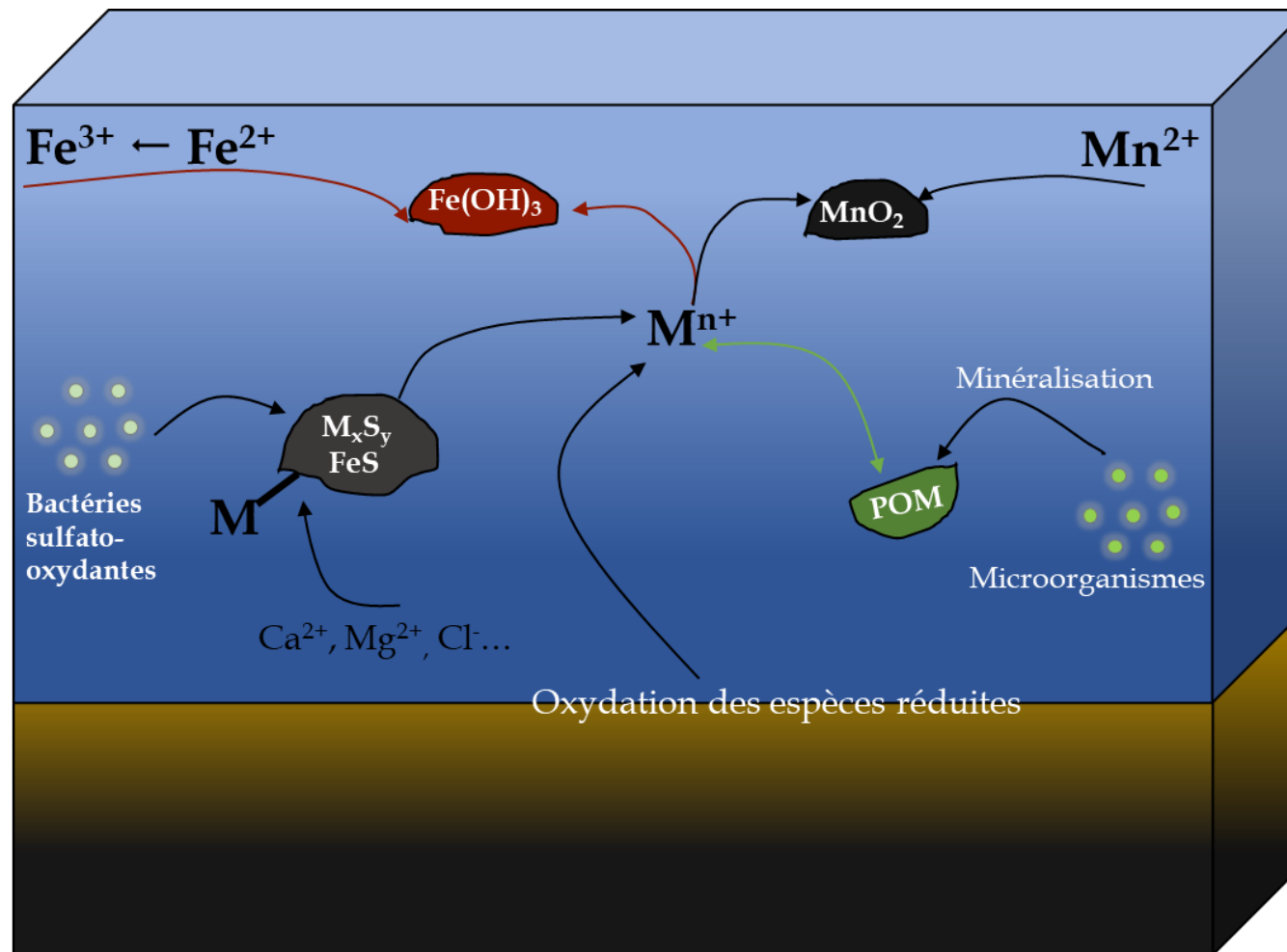


Figure I.3-4 : Représentation schématique des processus de mobilisation/immobilisation des ETMMs lors de la remise en suspension de sédiments.

I.3.3.6 Risques liés aux échanges eau-sédiment sur l'écosystème

Bien que le compartiment sédimentaire ait longtemps été considéré comme le réceptacle final des contaminations, les effets des phénomènes physiques naturels (i.e. flux diffusif, bioturbation) et la remise en suspension par diverses activités anthropiques montrent que ce compartiment peut aussi être considéré comme une source de contaminants pour l'écosystème. Les études *in situ* historiques se sont généralement focalisées sur l'impact de la remise en suspension sur la dégradation du milieu par l'augmentation de la teneur en particules ([Essink, 1999](#); [Fettweis et al., 2016](#); [Kristensen et al., 1992](#)). La prise de conscience du risque potentiel de la remise en suspension sur les concentrations en ETMMs dissous est plus récente, et la complexité des processus favorise les études en laboratoire plutôt qu'*in situ*. La nature du sédiment, l'hydrodynamique du système, la contribution microbienne, la teneur en particules remises en suspension ainsi que la durée de l'évènement sont autant de variables qui peuvent moduler le transfert des ETMMs. Toutefois, l'importance de chacun de ces paramètres sur le transfert des ETMMs reste indéterminée.

Durant les évènements de remise en suspension, les concentrations en ETMMs dissous et particulaire augmentent potentiellement, générant ainsi un risque de toxicité pour le biota ([Calmano et al., 1993b](#); [Van den Berg et al., 2001](#)). De plus, l'exposition à la contamination conduit à l'accumulation de polluants dans les tissus ou les organes des organismes qui s'amplifie au travers de la chaîne trophique. De ce fait, la contamination du milieu marin provoque la fragilité de toute la chaîne alimentaire ([Bocher et al., 2003](#); [Hilmy et al., 1985](#); [Rainbow, 2007](#); [Waring et al., 2006](#)) et représente un risque pour l'homme via la consommation de ces ressources.

I.4 Le contexte socio-économique particulier de la mer Méditerranée

La mer Méditerranéenne est semi-fermée et bordée par les côtes d'Europe du sud, d'Afrique du Nord et d'Asie de l'Ouest. Elle est située à l'interface entre une zone de climat tempéré et une zone de climat subtropical, conduisant à des étés chauds et secs ainsi que des hivers relativement doux. Malgré l'apport en eau douce de quatre grands fleuves (Rhône, Po, Nil, Ebre) dont le débit cumulé moyen est estimé à $4600 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (Laubier, 2005) (Figure I.4-1), la Méditerranée constitue un bassin d'évaporation conduisant à une salinité supérieure à celle des océans. Qui plus est, l'export en profondeur (due à la plus forte salinité) des eaux méditerranéennes au niveau du détroit de Gibraltar n'est pas compensée par l'apport des eaux en surface de l'Atlantique.

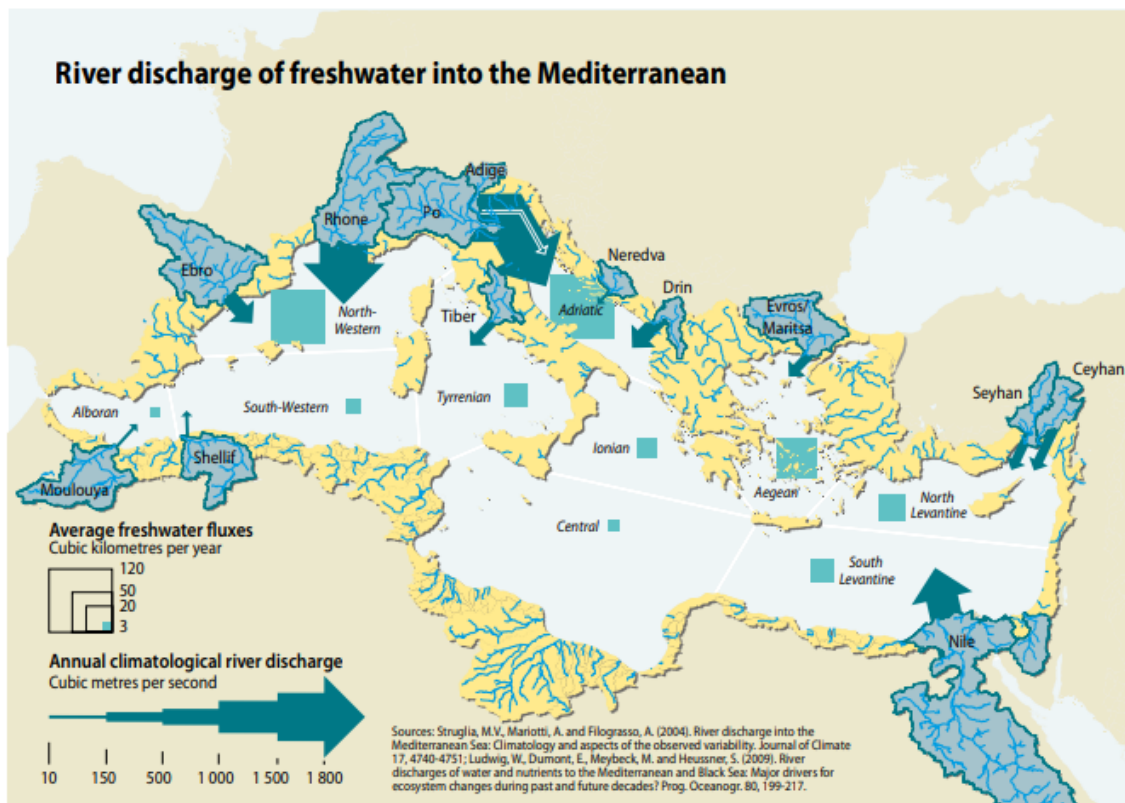


Figure I.4-1 : Débit annuel moyen en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ des fleuves se jetant en Méditerranée (Struglia et al., 2004).

La population totale des pays méditerranéens a presque doublé entre 1970 (281 millions d'habitants) et 2010 (472 millions d'habitants). Conjointement avec cette augmentation de population, le développement d'infrastructures (habitations, zones portuaires, zones agricoles, réseaux routiers) et d'activités industrielles (métallurgie, chimie, bois...) a connu un véritable essor, rejetant un nombre important de contaminants dans l'écosystème faisant ainsi des zones côtières méditerranéennes des « hot spots » de contamination (*Coclet et al., 2018; Laubier, 2005; Misson et al., 2016*). Le rejet de ces contaminants a notamment entraîné une accumulation des ETMMs dans le compartiment sédimentaire au niveau des zones portuaires.

La Méditerranée est l'une des voies maritimes les plus fréquentées au monde avec plus 25% du trafic maritime et 30% du trafic pétrolier mondial, générant ainsi de nombreux événements de remise en suspension de sédiments lors des manœuvres des bateaux dans les zones enclavées. Les bateaux étant de plus en plus grands avec un tirant d'eau plus élevé, et l'ensablement des ports étant inévitable, les activités de dragages sont importantes. Ce faisant, les sédiments contaminés sont remis en suspension pendant ces opérations et impactent la qualité de l'eau et finalement le biota (*Essink, 1999*).

Le faible marnage en Méditerranée (amplitude moyenne de 60 cm) ainsi que les constructions portuaires génèrent un temps de résidence de l'eau qui est important avec un faible renouvellement (*Hartnett et al., 2011*), ce qui est propice à l'accumulation de particules fines. L'adsorption des contaminants est plus importantes sur ces dernières (*Taylor and Boulton, 2007; Ujevic et al., 2000*). Ainsi, le faible marnage en Méditerranée peut accentuer l'impact de la remise en suspension de sédiments avec des particules fines plus contaminées en ETMMs et un temps de résidence des eaux importants, limitant l'export des contaminants. Dans ce contexte, la compréhension des mécanismes de transfert des ETMMs lors de la remise en suspension de sédiments portuaires est particulièrement importante en Méditerranée.

I.4.1 Objectifs scientifiques de la thèse

Dans le contexte scientifique et socio-économique présenté précédemment, cette thèse a pour objectif d'étudier le comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés. Puisque le changement de paramètres redox semble être un facteur de contrôle important de la remobilisation, la distribution des ETMMs sur les phases porteuses du sédiment devrait jouer un rôle sur leur mobilité. Les activités anthropiques au niveau des zones portuaires modifient la nature du sédiment ce qui pourra impacter à la fois la diagénèse mais aussi la distribution des ETMMs. Ainsi, l'impact du contexte portuaire sur la nature du sédiment pourrait modifier le comportement des ETMMs lors des remises en suspension de sédiment. Bien que le potentiel métabolique des microorganismes sur le transfert des ETMMs soit connu, leur contribution quantitative reste indéterminée tout comme l'influence respective des organismes benthiques et pélagiques.

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le projet européen Interreg Marittimo SED.R.I.PORT (SEdimenti, Dragaggi e RISchi PORTuali) qui a débuté en Mars 2017. Ce projet a permis d'étudier la séquence diagénétique des sédiments de trois ports méditerranéen (La Spezia, Olbia et Toulon) soumis à diverses activités anthropiques, ainsi que le comportement des ETMMs lors de la remise en suspension de ces trois sédiments. La participation à ce projet européen a permis une collaboration entre plusieurs partenaires Franco-Italien : le M.I.O (Mediterranean Institute of Oceanography), ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) et l'université de Cagliari.

CHAPITRE II : MATERIELS & METHODES

Ce chapitre détaille les diverses stratégies d'échantillonnage concernant à la fois les prélèvements de carottes sédimentaires, de l'eau de mer ainsi que les échantillons issus des différentes expériences de remises en suspension. Les méthodes de prélèvement, traitement et conservation des échantillons ont été optimisées afin de ne pas dégrader la nature des échantillons tout en répondant aux contraintes analytiques.

Les trois ports pilotes du projet SED.R.I.PORT., qui a soutenu financièrement cette thèse, sont présentés dans la section [II.1](#). Les méthodologies de prélèvements ainsi que les traitements des échantillons sont expliqués dans la section [II.2](#). La section [II.3](#) définit les protocoles des expériences de remises en suspension tandis que la section [II.4](#) est composée des différents protocoles analytiques.

II.1 Site d'étude

Trois campagnes de prélèvements ont été réalisées dans les ports pilotes du projet SED.R.I.PORT. Ces trois ports représentent des zones enclavées soumises à de multiples pressions anthropiques. Chaque port possède à la fois des zones aquacoles ainsi que des zones portuaires civiles. Toutefois, la zone d'échantillonnage de chaque site est sous l'influence prépondérante d'une activité anthropique différente. En effet, concernant le premier port pilote situé à La Spezia (*Figure II.1-1*), l'échantillonnage a eu lieu en Novembre 2017, à proximité de la zone portuaire dédiée au fret (44,10482 N, 9,84737 E), du nom de « Molo Fornelli » par 12 m de profondeur au niveau d'un dôme formé par un dépôt de sédiment clappé deux ans auparavant. Le sédiment avait été clappé à quelques centaines de mètres du lieu de prélèvement. Le second port pilote, le port d'Olbia a été échantillonné en Juin 2018 par 4 m de profondeur dans une zone de mytiliculture (40,92944 N, 9,52812 E) (*Figure II.1-1*). Enfin le troisième port pilote, Toulon, a été échantillonné en Janvier 2019, à l'intérieur des limites de la base navale, zone la plus contaminée de la rade de Toulon (*Coclet et al., 2018; Tessier et al., 2011*), où la hauteur de la colonne d'eau n'était que de 1,4 m (43,11454 N, 5,88542 E) (*Figure II.1-1*).

Pour chaque site de prélèvement italien, une embarcation légère a été utilisée grâce au concours de partenaires du projet SED.R.I.PORT (ARPAL et ISPRA) et d'acteurs locaux (coopérative mytilicole d'Olbia). Afin de pouvoir échantillonner dans la zone militaire de la Rade de Toulon, le concours du LASEM (Laboratoire d'Analyse, de Surveillance et d'Expertise de la Marine) de Toulon et du service des moyens portuaires de la base navale de Toulon ont été nécessaires.

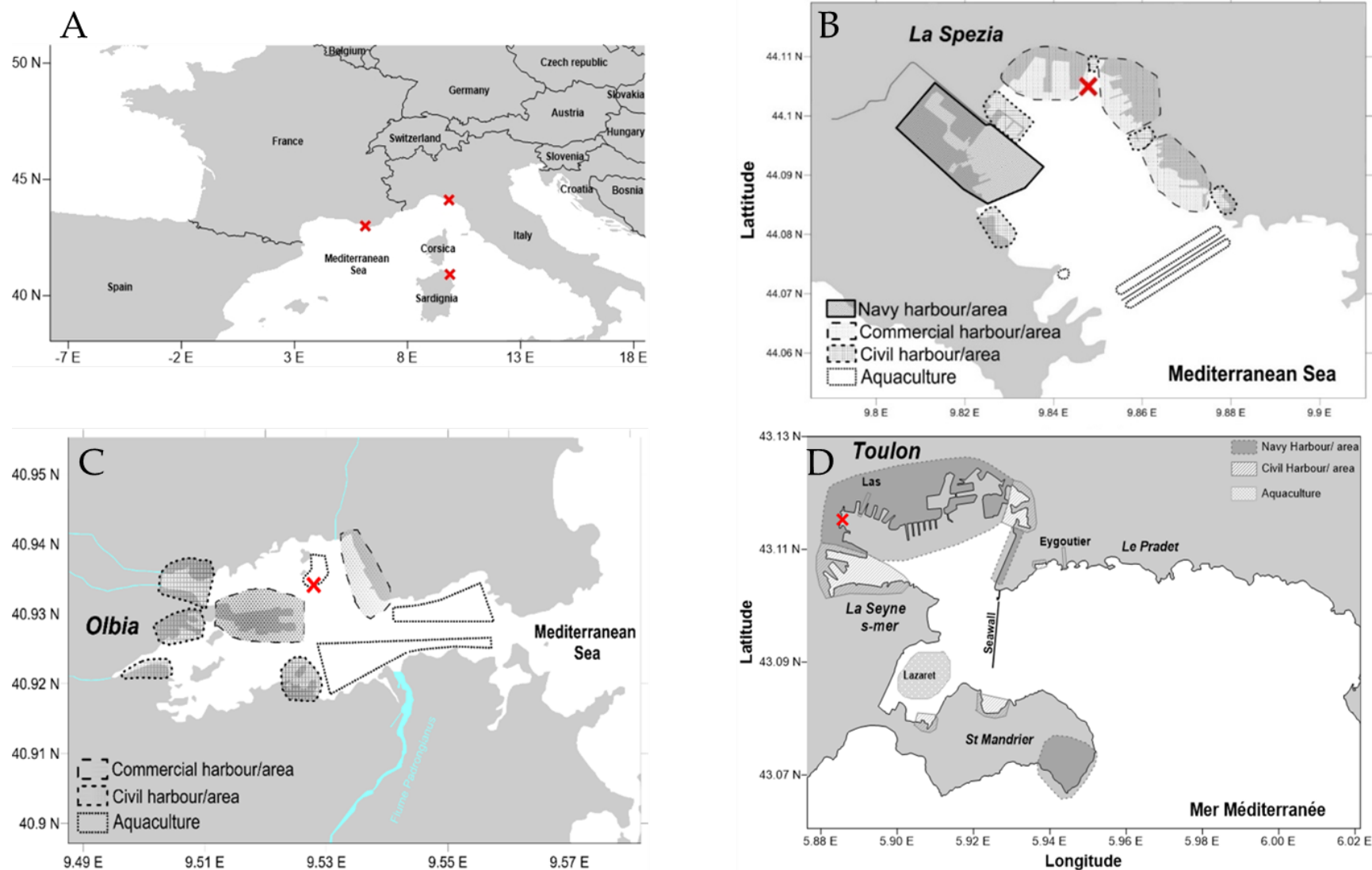


Figure II.1-1: La carte A représente la localisation géographique des zones de prélèvements (croix rouges) à l'échelle de l'Europe. Les trois autres cartes exposent la localisation des principales zones d'activité et des sites de prélèvement (croix rouges) dans les ports de La Spezia (B), Olbia (C) et Toulon (D).

II.2 *Prélèvement et traitement des échantillons*

Tous les échantillons ont été prélevés et conditionnés de manière à conserver autant que possible les caractéristiques du milieu. Le traitement des échantillons pour conservation avant analyse a été effectué aussitôt arrivés au laboratoire.

II.2.1 *Prélèvements des carottes sédimentaires*

Les carottes de sédiments ont été échantillonnées avec un carottier d'interface Uwitec équipé de tubes en PVC® de 90 mm de diamètre et de 1 m de longueur (*Figure II.2-1 A*). Lors du prélèvement des carottes sédimentaires, les précautions nécessaires ont été prises pour ne perturber ni la fraction sédimentaire ni l'eau surnageante. Finalement le tube a été scotché hermétiquement et placé verticalement dans une boîte en bois adaptée afin d'éviter les remises en suspension pendant le transport (*Figure II.2-1 B*). Une fois rapatriées au laboratoire, les carottes sédimentaires ont été conservées verticalement jusqu'à leur traitement.

Quatre carottes sédimentaires ont été prélevées sur chaque site : une pour mesurer les différents éléments contenus dans l'eau surnageante (15 ; 5 ; 2 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment), une deuxième pour caractériser la séquence diagénétique, la concentration en carbone organique (dissous et particulaire), les propriétés de la matière organique dissoute ainsi que la teneur et la distribution des éléments traces métalliques (dans la fraction particulaire et dissoute), une troisième pour réaliser des expériences de remise en suspension et une quatrième, prélevée avec un tube pré-percé ayant une résolution verticale de 1 cm, utilisée pour l'obtention des profils de pH et Eh.

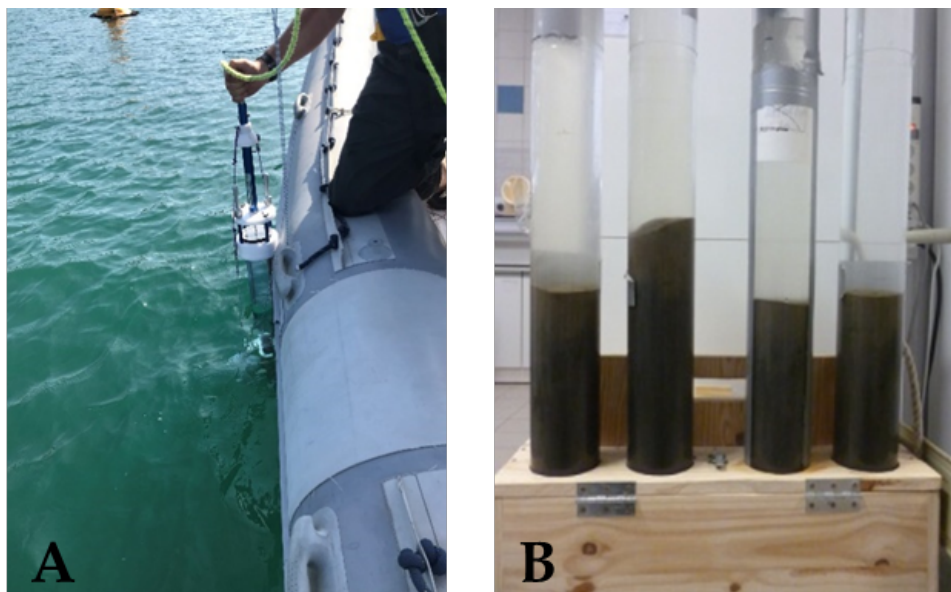


Figure II.2-1 : Photographies prises lors de prélèvement des carottes sédimentaires (A) et de leur conservation verticale (B).

II.2.2 Traitement des carottes sédimentaires

La colonne sédimentaire, à grande majorité suboxique ou anoxique, nécessite de grandes précautions lors de son prélèvement et de sa conservation. En effet, afin de préserver le milieu réducteur, les échantillons doivent être manipulés sous atmosphère inerte (enrichi en N_2). Lors de manipulations en dehors de ce périmètre sous atmosphère inerte (pesée, centrifugation, ...), le temps d'exposition à l'air libre a été minimisé afin d'éviter au maximum l'oxydation de l'échantillon. Ces manipulations ont été réalisées via l'utilisation de flaconnage hermétique.

De retour au laboratoire, l'eau surnageante de la carotte servant à la caractérisation de la colonne sédimentaire a été aspirée à l'aide d'une pompe à vide jusqu'à ne laisser que quelques centimètres d'eau. La carotte a ensuite été placée dans une table de découpe équipée d'une boîte à gants pyramidale. Un cric hydraulique placé sous la carotte sédimentaire a permis de faire monter la carotte après chaque découpe. La boîte à gants pyramidale a été mise sous atmosphère inerte, et le reste de l'eau surnageante a été évacué à l'aide d'une seringue

(*Figure II.2-2*). La carotte a ensuite été découpée tous les 2 cm à l'aide d'un emporte-pièce fabriqué à partir d'un tube de PVC® (*Figure II.2-2*). Chaque tranche de sédiment a ensuite été transvasée et homogénéisée dans un flacon HDPE (High Density PolyEthylene) de 150 mL. Une aliquote de sédiment humide a alors été placée dans un tube de 6 mL (HDPE, *Wheaton*) afin de caractériser la granulométrie de chaque tranche (*Figure II.2-2*). Lorsque l'intégralité de la carotte a été découpée, le contenu des flacons HDPE a été centrifugé (Sigma 3-18K) à 4248 FCR (Force Centrifuge Relative), à 20 °C pendant 15 minutes (*Figure II.2-2*). Les eaux interstitielles ont été récupérées et filtrées (filtres en ligne, nitrate de cellulose, 0,2 µm, *Sartorius*) dans la boîte à gants sous atmosphère inerte (*Figure II.2-2*). Une fois la séparation de l'eau interstitielle et du sédiment effectuée, les tubes à centrifuger contenant le sédiment ont de nouveaux été pesés afin de quantifier la quantité d'eau interstitielle extraite dans le sédiment. Le sédiment a ensuite été congelé pour être lyophilisé. Suite à l'étape de lyophilisation, les tubes à centrifuger ont de nouveaux été pesés ce qui permet de connaître la quantité d'eau contenue dans le sédiment. Une fois le sédiment lyophilisé au LASEM de Toulon, il a été tamisé à 2 mm puis broyé dans un broyeur planétaire à billes PM 100 en tungstène (*Retch*) pour obtenir un sédiment homogène pour les analyses futures.

Les échantillons d'eau interstitielle ont été répartis dans des flaconnages conditionnés en fonction de la mesure analytique prévue. Ainsi, pour le dosage des sulfures, 1 mL d'eau interstitielle a été ajouté dans un tube (*Micrew, Simport*) contenant 500 µL une solution de piégeage (protocole adapté de Metzger et al. (2007) par Dang (2015)). Cette dernière est composée d'une solution de ZnCl_2 à 30 g.L⁻¹, de gélatine 3 g.L⁻¹ et de 5% v/v de chloroforme/eau préparée avec de l'eau milli-Q préalablement purgée à l'azote. Le sulfure de zinc contenu dans cette solution de piégeage permet de précipiter la somme des sulfures dissous (ΣHS^-) tandis que la gélatine, faisant office de tensioactif, contribue au maintien en suspension de ce précipité. Les échantillons dédiés à l'analyse des sulfures ont été conservés à 4 °C à l'abri de la lumière et sont analysés dans les heures qui suivent le prélèvement.

Deux autres tubes Micrew ont été utilisés pour conserver de l'eau interstitielle servant à l'analyse des traceurs (ΣSO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$ dans un tube et NH_4^+ dans l'autre). La teneur en NH_4^+ a été analysée dans les heures qui ont suivi l'extraction, tandis que le tube servant à l'analyse des autres traceurs diagénétiques a été conservé à 4 °C. En effet, l'acide silicique dissous précipitant en silice amorphe lors de la congélation ([Dietzel, 2005](#)), ce moyen de conservation est écarté.

Afin de quantifier la teneur en carbone organique/inorganique dissous (CID/COD), les échantillons d'eau interstitielle ont été stockés dans des tubes en verre (24 mL, *Wheaton*), préalablement lavés à l'acide HCl 1 M, rincés trois fois à l'eau milli-Q puis calcinés pendant 4 h à 450 °C. Afin d'éviter les échanges de CO_2 entre l'échantillon et l'air, les tubes ont été complètement remplis puis bouchés avec des opercules Téflon/Silicone. Enfin, afin d'inhiber le développement biologique pouvant entraîner une dégradation de la matière organique, une solution d'azide de sodium a été ajoutée aux échantillons (concentration finale 1 mM).

En vue de l'analyse des éléments traces par HR ICP/MS, une aliquote d'eau interstitielle a été stockée dans des tubes de 6 mL (HDPE, *Wheaton*) préalablement rincés dans un bain d'acide HNO_3 1,6 M (Analytical Grade, *Fisher*) pendant 24 h, puis rincés à l'eau milli-Q 18,2 M Ω cm⁻¹ et enfin conditionnés dans HNO_3 0,5 M (Suprapur, *Merck*). Ces échantillons ont finalement été acidifiés à 2% avec de l'acide HNO_3 (Suprapur, *Merck*). Les échantillons dont l'analyse n'a pas été réalisée directement ont été stockés à 4 °C à l'abri de la lumière.

A cause de la hauteur contrainte de la boîte à gants, la carotte servant à réaliser les expériences de remise en suspension en laboratoire a été découpée tous les 5 cm jusqu'à une profondeur de 30 cm à l'aide d'un emporte-pièce fabriqué à partir d'un tube de PVC®. Toutes les tranches de sédiment ont ensuite été transvasées dans un seul et même flacon HDPE de 2 L puis homogénéisées. De ce composite, 10 prélèvements de 80 g de sédiment ont été réalisés et transférés dans des Cornings® afin d'en extraire l'eau interstitielle. Après centrifugation, les

surageants ont été rassemblés et distribués dans les différents flacons servant aux différentes analyses. Les culots ont également été rassemblés pour les différentes analyses à effectuer sur le solide. Le reste du composite conservé dans le flacon HDPE de 2 L a été stocké dans la boîte à gants sous atmosphère inerte pour l'expérience ayant été effectuée à Toulon. Compte tenu du trajet nécessaire pour retourner au laboratoire après les prélèvements effectués sur les sites de La Spezia et Olbia, le flacon HDPE de 2 L a été stocké dans trois sac zip hermétiques, chacun remplis d'azote. Les sédiments ont été conservés de cette manière jusqu'à utilisation pour les expériences de remise en suspension qui ont été lancées dans les 48h suivant la découpe.

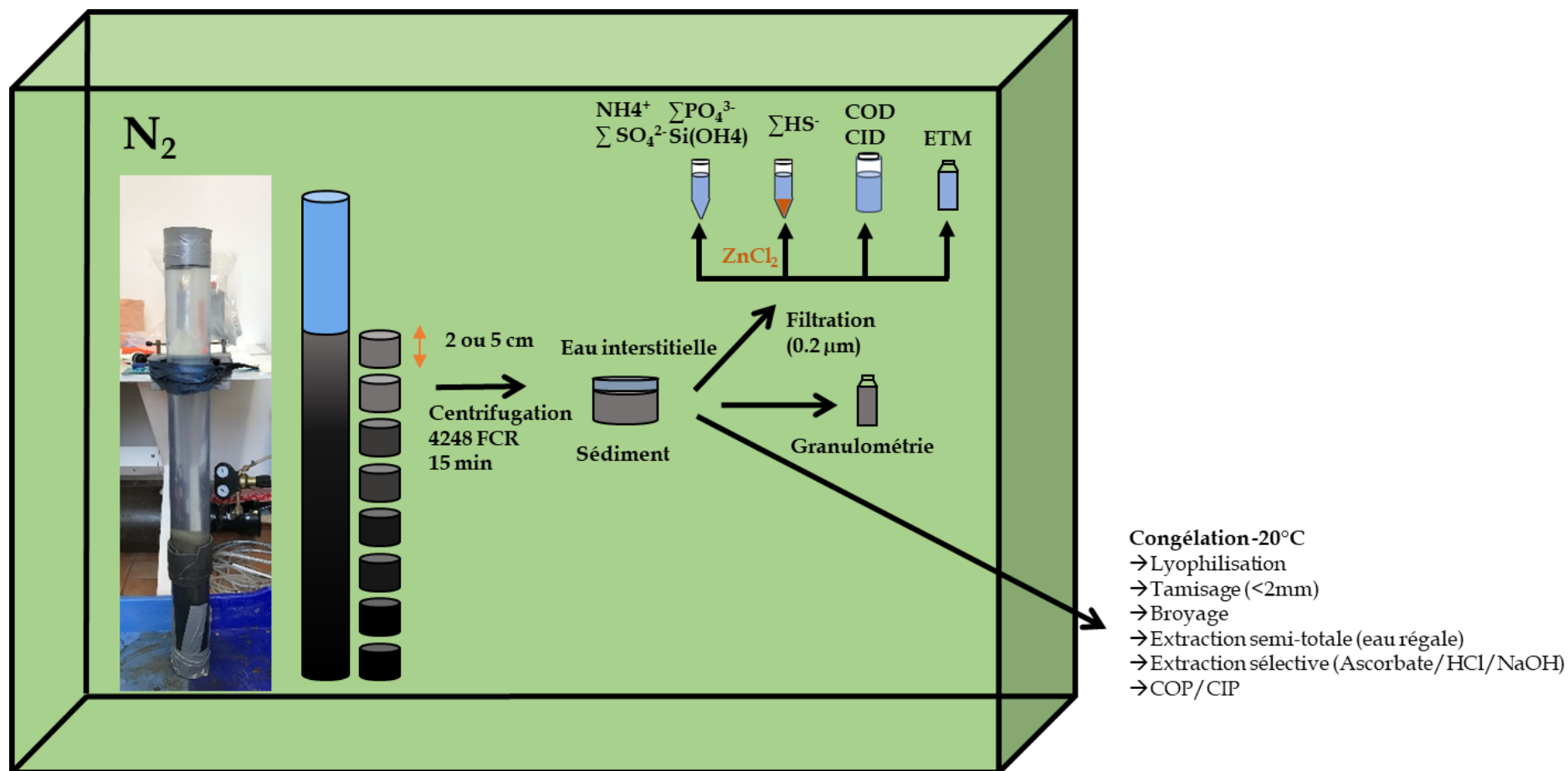


Figure II.2-2: Schéma récapitulant les principales étapes lors du traitement d'une carotte sédimentaire : découpe des sédiments, récupération et conservation de l'eau interstitielle en fonction de l'analyse dédiée, traitement et conservation de la fraction solide.

II.2.3 Prélèvement et traitement des eaux d'interface

Lors de l'échantillonnage des carottes sédimentaires, la carotte dont l'interface eau-sédiment était le mieux défini (eau de surface limpide et surface du sédiment la plus plane possible) a été stabilisée pendant 24 h au laboratoire. A l'issue des 24 h, un dispositif fabriqué au laboratoire a permis d'échantillonner simultanément les eaux surnageantes situées à 2 ; 5 et 15 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment (*Figure II.2-3*). Les eaux surnageantes ont ensuite été filtrées (filtres en lignes, nitrate de cellulose, 0,2 μm , Sartorius) et conservées dans différents flacons : (1) tube en verre (24 mL, Wheaton) pour les analyses COD/CID, (2) flacon HPDE 6 mL pour l'analyse des éléments traces par HR ICP-MS, (3) flacon FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) 60 mL pour l'analyse des métaux traces par voltamétrie et enfin (4) tube en polycarbonate 10 mL pour l'analyse des sulfates et des nutriments. Le conditionnement de ces échantillons a été réalisé de la même manière que pour les eaux interstitielles. Les échantillons contenus dans les flacons FEP ont ensuite été irradiés sous UV (lampe Hg 254 nm, 100 W) pendant 24 h afin de dégrader la matière organique pour l'analyse des concentrations totales en métaux dissous par voltamétrie.

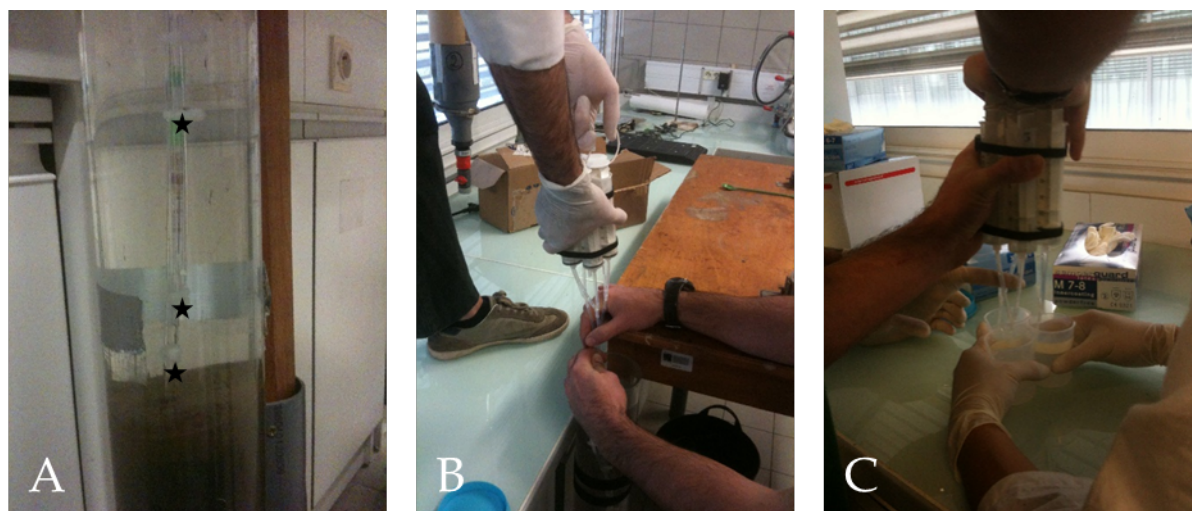


Figure II.2-3: Photographies prises lors de prélèvement de l'eau surnageante des carottes sédimentaires. Les étoiles sur la photographie A représentent les hauteurs de prélèvement.

En plus des prélèvements de carottes sédimentaires, 25 L d'eau de mer de surface (0,5 m) ont été prélevés sur chaque site afin de réaliser les expériences de remise en suspension en laboratoire. L'eau de mer a été prélevée à l'aide d'une bouteille fermante horizontale de type van Dorn (Wildco, modèle Beta) au préalable nettoyée à l'acide chlorhydrique 10% (v/v) et rincée abondamment à l'eau milli-Q au laboratoire. Lors du prélèvement en mer, la bouteille de prélèvement a été rincée avec de l'eau milli-Q légèrement acidifiée (HCl 0,1% v/v) puis abondamment rincée avec de l'eau du site de prélèvement. L'eau échantillonnée a alors été conservée dans un flacon HDPE de 25 L préalablement lavé à l'acide HCl 1 M, rincé trois fois à l'eau milli-Q et finalement rincé avec l'eau du site avant remplissage. Une aliquote d'eau échantillonnée a été filtrée (filtres en lignes, nitrate de cellulose, 0,2 μm , Sartorius) dans un flacon FEP (125 mL), pour la voltamétrie et dans un tube HPDE (6 mL), pour l'ICP-HR-MS, afin de quantifier les teneurs initiales en éléments traces dans l'eau de mer. Les échantillons ont ensuite été conditionnés de manière identique aux eaux surnageantes et interstitielles. Cette quantification initiale a été nécessaire afin de pouvoir évaluer un taux de désorption/sorption des différents éléments étudiés lors des expériences de remise en suspension en laboratoire.

II.3 *Expériences de remise en suspension*

Afin d'évaluer le comportement des éléments traces, de la matière organique mais aussi des communautés microbiennes, lorsque les sédiments sont remis en suspension dans l'eau de mer, plusieurs expériences de mélange ont été menées pour chaque site. A chaque fois une quantité de sédiment composite (maintenu humide, à température ambiante et sous atmosphère inerte pendant moins de 48 h) a été utilisée pour effectuer en parallèle deux expériences de remise en suspension (*Figure II.3-1*) :

1) le suivi de la variation de pH et Eh au cours de l'expérience (*Figure II.3-1*). Cette expérience est accomplie dans un flacon de 1 L avec un ratio solide/liquide de 1 g de sédiment

sec par litre d'eau de mer. Les paramètres sont mesurés au bout de 5, 15, 30 min, 1, 3 et 7 h, puis chaque jour pendant deux semaines.

2) l'étude de la cinétique et de l'amplitude de remobilisation des éléments (*Figure II.3-1*). Elle est réalisée avec 2,5 g de sédiments humide (équivalent à ~ 1 g de sédiment sec) par litre d'eau de mer dans une bouteille de 5 litres soumise à une agitation continue par retournement (15 tours/min. Heidolph Reax 20). Le mélange eau-sédiment est échantillonné suivant une échelle de temps exponentielle de contact : 5, 15, 30 min, 1, 3 et 7 h, 1 et 2 jours et enfin 1 et 2 semaines.

Des flacons pré-nettoyés en PTFE (PolyTétraFluoroEthylène) ont été utilisés pour l'étude du comportement des éléments, tandis que des flacons en HDPE ont été utilisés pour suivre la variation de pH et Eh. Afin de prélever les échantillons, des tuyaux en FEP fixés sur des seringues (l'ensemble ayant été pré-lavé) ont été utilisés afin d'éviter au maximum les contaminations. Chaque sous-échantillon pour les éléments traces est filtré et stocké comme décrit précédemment pour l'eau de mer et l'eau interstitielle analysées.

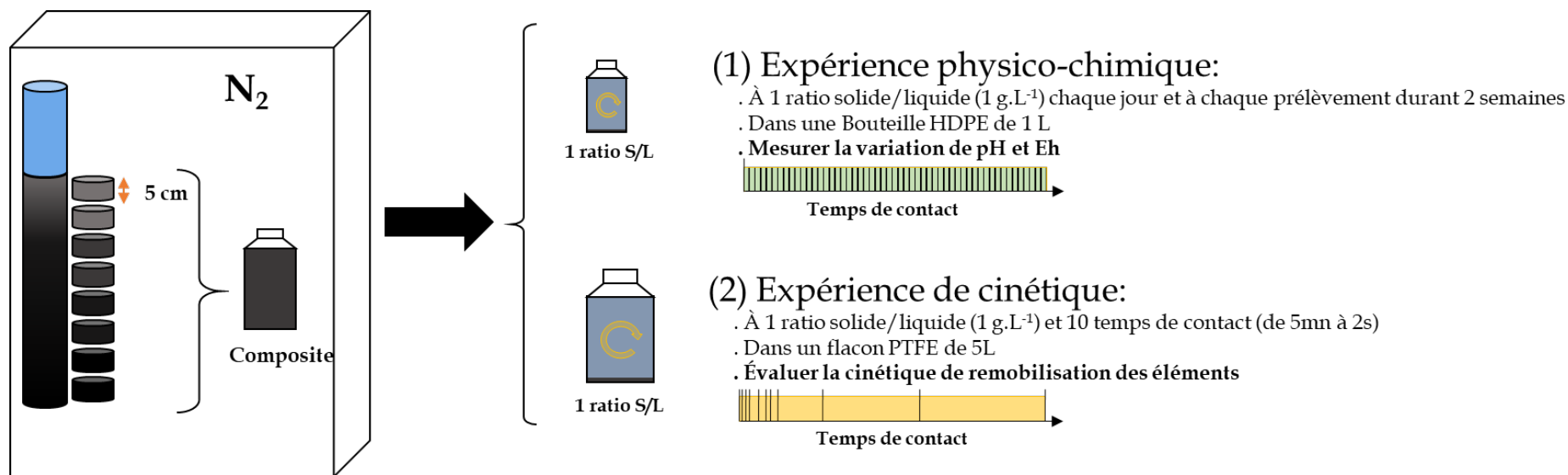


Figure II.3-1: Schéma récapitulant les différentes expériences de remise en suspension effectuées.

II.4 Analyses des échantillons

II.4.1 La fraction sédimentaire

II.4.1.1 Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques fondamentaux (pH, Eh et O₂ dissous), sont essentiels pour interpréter les résultats de partitionnement et de spéciation d'éléments. Lors de ce travail, des mesures en laboratoire et *in situ* ont été réalisées à la fois pour les sédiments et pour la colonne d'eau.

La mesure des paramètres pH et Eh a été effectuée pour chaque prélèvement sédimentaire à l'aide de la carotte pré-percée et pré-scotchée (Scotch imperméable avec toile renforcé, *Plasto*) avec une résolution verticale de 1 cm. Un pH/mV-mètre 93327 IP 67 (Bioblock Scientific) a été utilisé pour la mesure du pH et de l'Eh. La mesure du pH a été effectuée avec une électrode combinée (Ag/AgCl/KCl 3 M) de type micropointe (diamètre de 5 mm, Bioblock Scientific). Cette dernière a été préalablement calibrée (avant chaque nouveau set de mesure) à l'aide de solution tampon à pH 4,01 ; 7,01 et 10,01 (HANNA). Concernant la mesure de l'Eh, l'électrode de mesure était en Pt (Radiometer Copenhagen) couplée à celle de référence en Hg/Hg₂Cl₂/KCl 3 M (Radiometer Analytical, E_{ref} = 255 mV/ENH, 25 °C), calibrée avec la solution de Zobell (Eh = 430 mV/ENH à 25 °C, Thermo Scientific). Afin de pouvoir faire pénétrer les électrodes dans les trous pré-percés, le scotch a été préalablement lacéré à l'aide d'un cutter. Une fois le scotch fendu, la mesure de l'Eh était effectuée en priorité afin de limiter le temps de contact avec l'air ambiant générant une ré-oxydation du sédiment et pouvant entraîner des perturbations dans les mesures de l'Eh. Pour ce faire, l'électrode de Pt a été introduite dans le sédiment tandis que celle de référence a été plongée dans l'eau surnageante afin d'éviter tout contact avec les sulfures. En effet en présence de sulfure, le chlorure de mercure pourrait se transformer en sulfate de mercure, modifiant ainsi le potentiel de référence. Une fois la mesure de l'Eh terminée, l'électrode de pH a été introduite avec délicatesse. Les mesures d'Eh et pH étaient faites successivement de haut en bas de la carotte

pour éviter l'assèchement des couches superficielles et la percolation de l'eau interstitielle avant les mesures. Après chaque mesure, le trou de mesure était rebouché afin d'éviter la perte d'eau et l'intrusion d'oxygène.

II.4.1.2 Teneurs en carbone particulaire

Les teneurs en carbone organique particulaire (POC) et en carbone inorganique particulaire (PIC) ont été mesurées à l'aide d'un CHNS flash 2000 (Thermo Electron). La teneur totale en carbone a été déterminée en utilisant la méthode d'oxydation catalytique à haute température (900 °C) avec détection du CO₂ (Benner and Strom, 1993). L'appareil a été calibré en utilisant l'étalon de sol NC (Thermo Electron). Afin de quantifier la teneur en carbone organique, l'échantillon a été acidifié avec H₃PO₄ (Fisher Scientific, Analytical Reagent grade, 85%) de sorte à volatiliser le carbone inorganique. Ensuite, l'échantillon a été analysé suivant la même méthode que pour le carbone total. Enfin, la concentration en carbone inorganique a été calculée comme étant la différence entre les teneurs en carbone total et organique. Chaque échantillon a été analysé en triplicat.

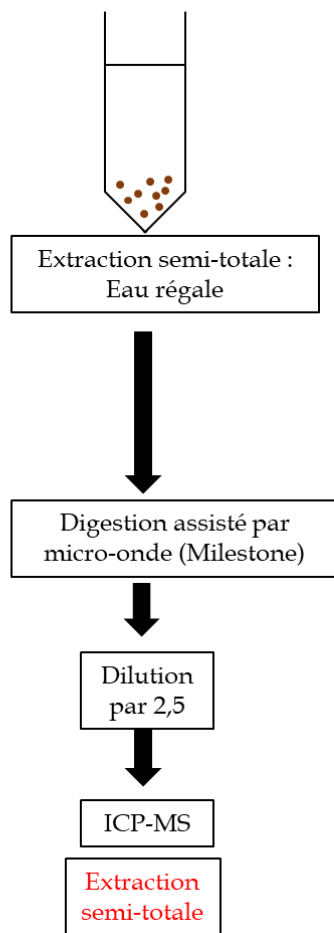
II.4.1.3 Extraction des ETMMs contenus dans le sédiment

Afin de dissoudre la majorité des phases porteuses (excepté la silice) et de quantifier la teneur semi-totale des éléments contenus dans les sédiments, une extraction à l'eau régale (HNO₃/HCl 1/3 v/v, Trace Metal Grade, Fisher) a été réalisée. Pour ce faire, 100 mg de sédiment sec ont été pesés dans un réacteur en téflon dans lequel ont été ajoutés 10 mL d'eau régale. Une fois préparés, les échantillons ont subi une digestion assistée par micro-ondes (Milestone) (Figure II.4-1). Le programme utilisé a consisté en une rampe de température augmentant linéairement jusqu'à 240 °C en 20 minutes puis en un plateau à 240 °C pendant 20 minutes. Une fois la digestion terminée et le minéralisat refroidi, le digestat a été dilué 2,5 fois avec de l'eau milli-Q. La validation de la méthode d'extraction a été faite au préalable avec du matériel certifié (PACS-2, National Conseil de recherches du Canada n = 20, précision entre 0,9 et 7% selon l'élément considéré (Tessier et al., 2011)).

Trois extractions sélectives ont été effectuées. Ces extractions sélectives permettent d'extraire des éléments préalablement adsorbés sur/associés à des phases porteuses en les détruisant de façon sélective. Le même protocole a été suivi pour les trois extractions : 100 mg de sédiments secs ont été mélangés à 10 mL d'extractant dans un tube en PP agité par retournement (6 rpm, Heidolph Reax 20) pendant 24 h, puis centrifugé (4 248 FCR, 15 min). Le surnageant a été filtré (filtres en ligne, nitrate de cellulose, 0.2 μ m, Sartorius) puis le filtrat a été conservé dans l'obscurité à 4 °C (*Figure II.4-1*). Les trois extractions étaient les suivantes :

- Une extraction à l'ascorbate, effectuée à pH 8,2 (0,6 NaHCO₃, 0,2 M C₆H₅Na₃O₇ et 0,1 M C₆H₈O₆ (Merck, analyse pro)) afin de dissoudre sélectivement les oxyhydroxydes amorphes et donc quantifier les éléments qui y sont liés (*Haese et al., 2000*) .
- Une extraction acide (HCl 1 M, Merck, Suprapur), réalisée pour évaluer la biodisponibilité et la mobilité potentielle des éléments (*Larrose et al., 2010*). Les minéraux extractibles à l'acide contiennent des oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite), des carbonates (sidérite), du phosphate (vivianite) (*Paul et al., 2009*) ainsi que des sulfures volatils acides (*Larner et al., 2008*).
- Une extraction alcaline (0,1 M NaOH, Merck, Suprapur), réalisée pour extraire la matière organique particulaire (POM) ainsi que les éléments en compétition avec l'ion hydroxyle (OH⁻) tel que P, As, Al (*Cappuyns and Swennen, 2005; Ho et al., 2012*). L'extrait est filtré (0,2 μ m) et minéralisé sous irradiation UV (2 h, 500 W, Metrohm 705) dans des tubes en quartz.

Ratio S/L = 0,1/10 (w/w) dans
liner en téflon



Pour toutes les extractions ratio S/L = 0,1/10 (w/w) dans
des Corning® de 15 mL

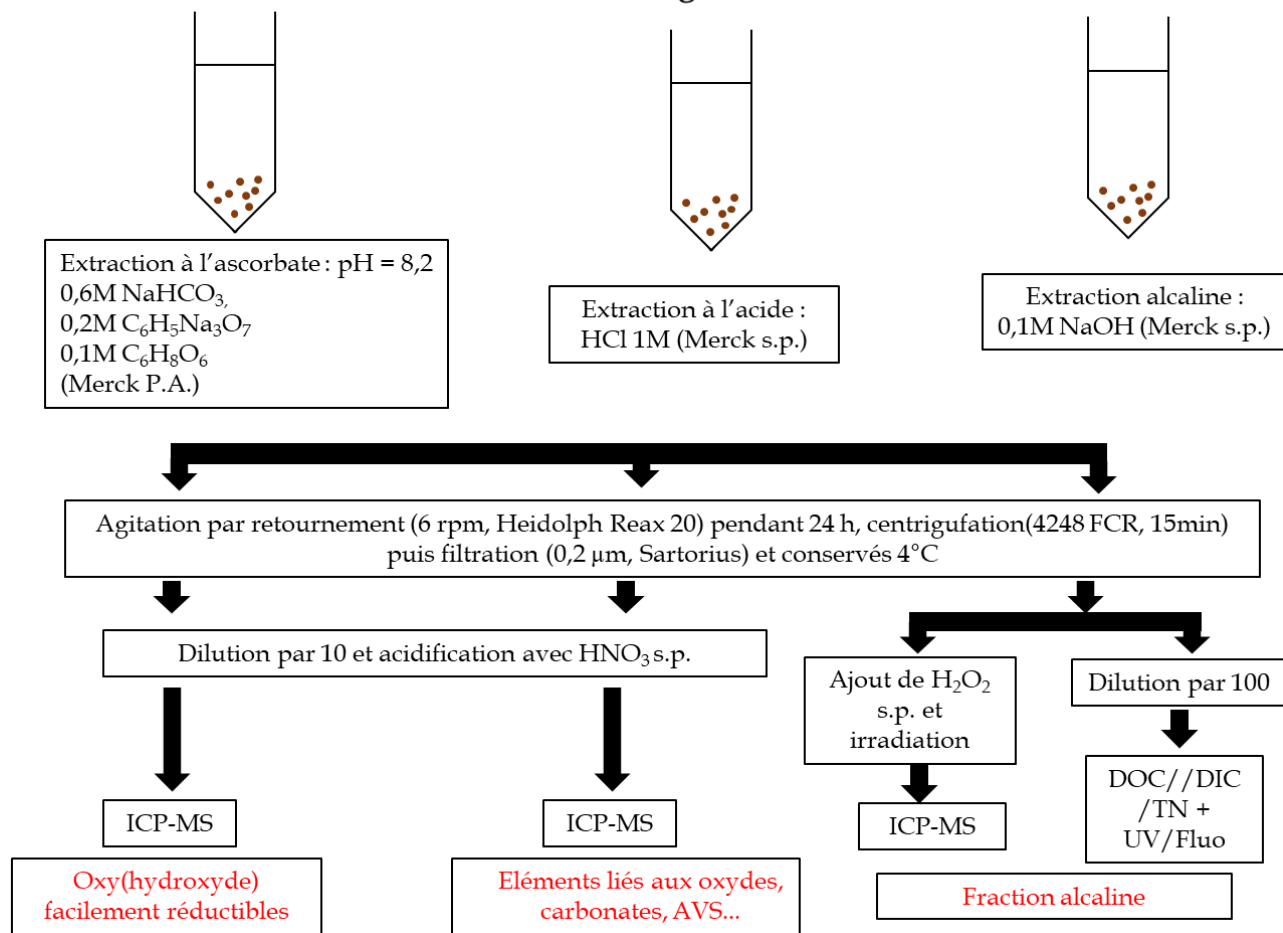


Figure II.4-1 : Schéma récapitulant les différentes extractions effectuées sur le sédiment.

II.4.2 L'eau et les mélanges eau-sédiment

II.4.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les mesures de pH et d'Eh dans l'eau initiale et les mélanges eau-sédiment des expériences de remises en suspension ont été effectuées à l'aide du même pH/mV-mètre 93327 IP 67 (Bioblock Scientific) combiné aux mêmes électrodes utilisées que pour la mesure dans le sédiment. La calibration des électrodes a été effectuée chaque jour de prélèvement avec les mêmes solutions tampons que précédemment.

II.4.2.2 Dosage spectrophotométrique

Afin de déterminer les concentrations en NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4 et HS^- des techniques reposant sur des mesures d'absorbance par un spectromètre UV-visible Shimadzu (UV-1800) ont été utilisées. Les analyses ont été réalisées dans des cuves en polystyrène (Fisherbrand), dont le trajet optique est de 1 cm. Compte tenu du faible volume d'échantillon d'eau interstitielle récupéré, le volume d'échantillon dans ces cuves a été fixé à 1,6 mL.

II.4.2.2.1 L'ammonium

Le dosage de l'ammonium dans les échantillons a été réalisé grâce au kit Spectroquant® 1.14752 (Merck). La méthode de dosage est basée sur la formation de la monochloramine suite à la réaction de l'ammoniac avec un agent de chloration (Procédure EPA 350.1). Afin de détecter la monochloramine par spectrophotométrie, du thymol est ajouté, formant ainsi un dérivé bleu d'indophénol.

L'échantillon a tout d'abord été mélangé avec 160 μL de soude 5 M (réactif 1). Par la suite, une micro-cuillère d'agent de chloration, le dichloroisocyanurate de sodium dihydraté (réactif 2), a été ajouté au mélange avec deux gouttes d'une solution contenant du 2-propanol avec du thymol (réactif 3). L'ammoniac va ainsi réagir avec l'agent de chloration pour former la monochloramine. La réaction de cette dernière avec le thymol forme un dérivé bleu d'indophénol qui sera finalement détecté par spectrophotométrie à une longueur d'onde de

660 nm. Une solution mère d'ammonium, ayant une concentration de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, a été préparée avec du NH_4Cl (Pro Analysis, Fisher) dans l'eau milli-Q. Des dilutions permettant d'obtenir des concentrations finales couvrant une gamme de $0,05$ à 5 mg.L^{-1} ont été réalisées pour établir une courbe de calibration.

II.4.2.2.2 Les sulfures dissous

La quantification de la concentration en sulfures dissous a été effectuée à l'aide du kit de dosage Spectroquant® 1.14779 (Merck). De l'acide sulfamique (réactif 1) a tout d'abord été ajouté à l'échantillon afin de limiter l'effet des ions nitrites sur l'ion ferreux. Par la suite, du dichlorure de N,N'-diméthyl-1,4-phénylène diammonium (réactif 2) ainsi qu'une solution contenant des ions ferreux (réactif 3) ont été ajoutés à l'échantillon. Ainsi le sulfure de zinc (produit lors de la réaction entre la solution de piégeage et les sulfures présents dans l'échantillon) réagit avec le réactif 2 en présence du réactif 3 pour produire du bleu de méthylène. Finalement l'absorbance de l'échantillon a été mesurée à 665 nm. La solution mère de sulfure de concentration 10 mM a été préparée en dissolvant du $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Pro Analysis, Fisher) dans l'eau milli-Q purgée à l'azote et contenant à 30% de solution de piégeage. Des dilutions permettant d'obtenir des concentrations finales couvrant une gamme de 1 à $100 \text{ }\mu\text{M}$ ont été réalisées pour établir une courbe de calibration.

II.4.2.2.3 Les ortho-phosphates

Afin de mesurer les ortho-phosphates contenus dans les échantillons, la méthode développée par Murphy and Riley (1962) a été suivie. Le dosage des ortho-phosphates consiste en la formation d'acide phosphomolybdique en présence d'ortho-phosphate, d'un mélange de molybdate d'ammonium (4 mM), de tartrate de potassium ($1,3 \text{ mM}$) et d'antimoine ($0,4 \text{ mM}$) à pH acide (acide sulfurique $0,25 \text{ mM}$). Les différents réactifs utilisés ont été préparés individuellement et n'ont été mélangés pour former le réactif final juste avant l'analyse. Ce réactif ($200 \text{ }\mu\text{L}$) a alors été ajouté à l'échantillon avant de mesurer l'absorbance de la solution à 885 nm. Une solution mère de phosphates à 10 mM a été préparée à partir de

KH_2PO_4 (Fluka, Pro Analysis) dissous dans de l'eau milli-Q. Des dilutions permettant d'obtenir des concentrations finales couvrant une gamme de 0,1 à 20 μM ont été réalisées pour établir une courbe de calibration.

II.4.2.2.4 Les sulfates

Le dosage des sulfates dans des échantillons marins repose sur la précipitation du sulfate de baryum. Du BaCl_2 (Pro Analysis, Normapur) a été dissous dans une solution de Tween® 20 (Polyoxyethylene(20)sorbitan monolaurate, 25% Sigma-Aldrich), afin d'obtenir une concentration finale de 0,4 M. Le tensioactif Tween® 20 est nécessaire pour maintenir le baryum en solution. L'échantillon a ensuite été mélangé avec 40 μL d' HCl (1 M) et 200 μL de réactif. Pour les analyses, 40 μL d'acide chlorhydrique 1 M et 200 μL de réactif ont été mélangés dans 2 mL d'étalon ou 2 mL d'échantillon préalablement dilués par 50. La mesure de l'absorbance a finalement été effectuée à 650 nm. Une solution mère de sulfates à 10 mM, a été préparée en dissolvant du Na_2SO_4 (Pro Analysis, Normapur) dans de l'eau milli-Q. Des dilutions permettant d'obtenir des concentrations finales couvrant une gamme de 0,05 à 1 mM ont été réalisées pour établir une courbe de calibration.

II.4.2.2.5 Les silicates

Afin de mesurer les ortho-silicates contenus dans les échantillons, la méthode développée par Aminot and Kérouel (2004) et adaptée par Dang (2015) a été suivie. L'analyse repose sur la formation de l'acide silicomolybdique à partir des silicates et des molybdates. En fonction du pH du mélange réactionnel, l'acide silicomolybdique est présent sous sa forme α ou β . Or, il est impératif de connaître le pH du mélange réactionnel puisque le coefficient d'extinction molaire est différent en fonction de la forme sous laquelle est présent l'acide silicomolybdique (22 000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la forme β et 40% de moins pour la forme α). Afin d'avoir une limite de détection la plus basse possible, la forme β a été favorisée dans notre étude. C'est pourquoi la gamme de pH des échantillons pour l'analyse devait être comprise entre 1,0 et 1,8 (Truesdale and Smith, 1975). Afin d'éliminer les interférences liées aux

arséniates et aux phosphates, une solution d'acide oxalique a été ajoutée dans le mélange pour détruire des complexes arséniomolybdate et phosphomolybdate (*Truesdale and Smith, 1976*). Toutefois l'acide oxalique dégrade le complexe silicomolybdate. Ainsi l'acide ascorbique, utilisé pour réduire le complexe formé, a été mélangé à l'acide oxalique afin que tous deux agissent simultanément sur le mélange. Pour ce faire, le réactif a été préparé à partir de molybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, Pro Analysis, Normapur) dissous dans 30 mL d'acide sulfurique 1,5 M. La solution comprenant les acides ascorbique et oxalique a été préparée de sorte à obtenir une concentration finale de 0,15 et 0,8 M respectivement. L'échantillon, dilué par au moins 5 afin de réduire l'impact des sels présents dans l'eau de mer sur l'intensité d'absorbance et la cinétique de formation du complexe (*Armstrong, 1951*), a ensuite été mélangé avec 100 μL de réactif auquel a été ajouté, après un temps d'incubation de 10 minutes, la solution d'acide ascorbique et d'acide oxalique. Un temps réactionnel de 20 minutes a alors été respecté avant de mesurer l'absorbance des échantillons à une longueur d'onde de 810 nm. La gamme d'étalonnage utilisée est de 1 μM à 50 μM en silicates. Pour ce faire, une solution mère, ayant une concentration de 100 mM, est préparée en dissolvant du $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Pro Analysis, Normapur) dans de l'eau milli-Q.

II.4.2.3 Quantification de la teneur en carbone et des propriétés spectroscopiques de la MOD

II.4.2.3.1 Quantification de la teneur en COD/CID

La quantification du carbone dissous a été réalisée à partir d'un TOC- V_{CSH} (*Shimadzu*), équipé d'un passeur automatique ASI-5000A. Le carbone dissous est présent sous deux formes dans les eaux naturelles, à savoir le carbone organique (COD) et inorganique (CID). La teneur en COD a tout d'abord été évaluée en mesurant le carbone organique non-volatil (NPOC : non-purgable organic carbon). De ce fait, l'échantillon a préalablement été acidifié avec HCl (2 M, Analytical Grade, Fisher) puis dégazé (1 à 5 min) sous flux d' O_2 avant d'être injecté dans le four à 680 °C en présence d'un catalyseur d'oxydation, des billes d'alumine enrobées de

platine ce qui permet la catalyse d'oxydation de l'ensemble des formes carbonées en CO₂. Ce dernier est ensuite transporté grâce à un flux continu d'O₂ (débit 150 mL.min⁻¹) vers le déshumidificateur et le piège à halogène avant de parvenir à la cellule de détection infra-rouge. Quant à la détermination du CID, elle a été effectuée en acidifiant (pH < 3) l'échantillon avec de l'acide phosphorique (4,5 M, Analytical Grade, Fisher) dans le module IC Reaction Vessel. Cette acidification permet de transformer les espèces carbonatées en CO₂ qui suit alors le même chemin que précédemment. Les gammes d'étalonnage en COD et CID ont été préparées à partir d'hydrogénophthalate de potassium et d'hydrogencarbonate de sodium (Pro Analysis, Fisher). La limite de détection a été estimée à 0,1 mgC.L⁻¹. Les gammes d'étalonnages pour le COD et le CID allaient de 0 à 5 mgC.L⁻¹ et de 0 à 50 mgC.L⁻¹ respectivement. Afin de valider la mesure, un matériel certifié de référence (SUPER-05, Environment Canada) a été analysé en début et fin de séquence d'analyse.

II.4.2.3.2 Mesure d'émission de fluorescence

Les spectres d'absorbance UV-visible ont été enregistrés de 200 à 600 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1 cm à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu (UV-1800) double faisceaux. La référence était une cuve d'eau ultrapure MQ.

Les mesures de fluorescence des échantillons ont été obtenues à l'aide du spectrofluorimètre Hitachi (F4500). Ce dernier est équipé d'une lampe xénon 450 W permettant d'exciter les échantillons de 200 à 600 nm. Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) ont été obtenues en balayant les longueurs d'onde d'émission pour différentes longueurs d'onde d'excitation et en enregistrant les intensités de fluorescence émises par les échantillons. Les paramètres d'analyse étaient les suivants : vitesse de balayage 2 400 nm.min⁻¹, intervalle d'excitation 300 – 600 nm par pas de 5 nm et intervalles d'émission de 300 à 600 nm, temps de réponse 100 ms. Les MEEF obtenues avec des pas de 5 nm pour l'excitation et l'émission à partir du logiciel FL-Solution, ont été corrigées de l'effet d'écran interne à l'aide du spectre d'absorbance précédemment mesuré (Kothawala *et al.*, 2013). Les

MEEF ont également été traitées pour éliminer les pics de diffusion de Rayleigh et Raman (*Zepp et al., 2004*). Une décomposition par PARAFAC (Parallel Factor Analysis) a ensuite été réalisée sur le jeu de données (*Luciani et al., 2008*) afin d'estimer la contribution et les caractéristiques des différents composants fluorescents. Il convient de noter qu'il n'est possible de comparer les contributions des composants que pour un même jeu de données et pour le même composant.

II.4.2.4 Analyse des éléments traces

La quantification des ETMMs contenus dans les extractions (extractions semi-totale et sélectives), ainsi que dans les échantillons d'eau (eau surnageante des carottes, eau interstitielle et eaux des expériences de remise en suspension) a été réalisée grâce à une HR ICP-MS (High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy, Element 2, Thermo Finnigan) au Ruđer Bošković Institut (RBI) de Zagreb (Croatie) en collaboration avec le Dr. Dario Omanović. Le principe de l'analyse repose sur l'atomisation de l'échantillon à l'aide d'une torche à plasma d'argon (6 000-8 000 K). Les différents éléments ionisés sont séparés (champs magnétiques et électrostatiques) avant d'atteindre le spectromètre de masse. Les courbes de calibration ont été réalisées grâce à une solution multi-élémentaire certifiée (24 éléments, CertiPur, Merck). Un large éventail d'éléments a ainsi été analysé : ^{109}Ag , ^{27}Al , ^{75}As , ^{138}Ba , ^9Be , ^{209}Bi , ^{111}Cd , ^{59}Co , ^{52}Cr , ^{133}Cs , ^{63}Cu , ^{56}Fe , ^7Li , ^{55}Mn , ^{95}Mo , ^{98}Mo , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{85}Rb , ^{121}Sb , ^{77}Se , ^{120}Sn , ^{86}Sr , ^{47}Ti , ^{205}Tl , ^{238}U , ^{51}V , and ^{66}Zn . Afin de contrôler la qualité des analyses effectuées, un matériel de référence a été analysé. Dans le cas d'analyse de sédiments, le matériel de référence était le River Water Reference Material for Trace Metals, SLRS-5, National Research Council Canada), en plus du PACS-2 (National Conseil de recherches du Canada). Pour les analyses d'eaux, le CASS-5 (Nearshore Seawater Reference Material for trace metals, National Research Council) a été utilisé. Les échantillons ont été enrichis avec un étalon interne (^{115}In) correspondant à un élément très peu présent dans les milieux naturels, ayant un rapport masse/charge convenable par rapport aux éléments recherchés pour les 3 résolutions

de l'appareil. L'étalon interne permet de corriger la dérive de l'appareil au cours d'une série de mesures. L'analyse des échantillons marins par HR ICP-MS est connue pour être délicate due à leur teneur en sels. Pour cela, les échantillons d'eau de mer ont été dilués par 10 avant d'être analysés. Quant aux extractions, du fait de leur forte teneur en éléments traces, les extraits ont été dilués par 20 dans de l'eau milli-Q acidifiée à HNO_3 (suprapur, Merck).

La voltamétrie est une technique plus sensible pour la mesure de certains métaux/métalloïdes à l'état de trace dans des échantillons d'eau de mer. Durant cette thèse, les concentrations en Cu/Cd/Pb et Zn ont été analysées par voltamétrie. Les échantillons ont tout d'abord été acidifiés à HCl s.p. et irradiés aux UV pour dégrader les ligands organiques. En effet, la matière organique dissoute présente dans les échantillons naturels est susceptible de complexer les métaux et/ou de perturber l'analyse par ses propriétés surfactantes. Les analyses ont été effectuées sur un appareil VA663 équipé d'une interface IME663, le tout connecté à un potentiostat μ Autolab III (Metrohm). Les mesures de Cu, Cd, Pb et Zn ont été effectuée en mode DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry). La méthode consiste à réduire les éléments sous leur forme élémentaire (M^0) en imposant un potentiel plus négatif que le potentiel standard des éléments à mesurer entre l'électrode de travail (à goutte de mercure pendante HDME, 0,25 mm², générée/maintenue par pression d'azote à 1 bar) et l'électrode de référence (Ag/AgCl/KCl s.p. saturé). Les éléments sont alors pré-concentrés sous forme d'amalgame de mercure sous agitation constante pendant un temps de dépôt/accumulation. Une fois les éléments concentrés dans la goutte de mercure, les potentiels sont balayés des potentiels négatifs jusqu'aux potentiels positifs afin de ré-oxyder successivement les éléments en fonction de leur potentiel d'oxydo-réduction et d'en déterminer la concentration à partir du signal obtenu (aire/hauteur du pic ou de sa dérivée 2^{nde}). La quantification a été réalisée à l'aide d'ajouts dosés automatiques en utilisant un système de burettes (Tecan). Chaque burette contenait une solution de Cu, Cd, Pb, Zn et d'acétate de sodium 4 M s.p. L'ensemble de la procédure a été automatisé à l'aide du logiciel

GPES (Metrohm). De plus, l'appareil est équipé d'un passeur d'échantillons (développé par le Dr. Dario Omanović (Ruđer Bošković Institute, Croatie)) permettant d'accueillir 12 échantillons. Le système est composé de pompes péristaltiques permettant d'introduire puis d'évacuer de l'eau de rinçage (eau acidifiée à HNO_3 s.p.). Ainsi, la cellule et les tuyaux servant à l'introduction des échantillons sont rincés avant chaque analyse avec 2 fois 20 mL d'eau acidifiée (HNO_3 s.p.) puis une fois 10 mL d'échantillon (acidifié). Par la suite, 10 mL d'échantillon sont introduits dans la cellule en verre, puis dégazés pendant 300 secondes avec de l'azote avant d'être analysés. Les burettes automatiques permettent l'ajout des volumes de Cu, Cd, Pb en fonction de l'aire des pics mesurés lors de la première mesure. Une fois les concentrations en Cu, Cd et Pb obtenues, le pH de la solution a été rehaussé (pH ~ 5.5) en ajoutant 100 μL d'acétate de sodium 4 M s.p. afin d'analyser Zn également par ajouts dosés, sur le même échantillon. Les conditions et les paramètres d'analyses sont répertoriés dans le *Tableau II.4-1*. La qualité analytique a été régulièrement validée grâce à des mesures d'échantillon certifié (CASS-5).

Tableau II.4-1: Tableau récapitulant les conditions et les paramètres d'analyse des métaux par voltamétrie

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Eléments	Tampon (pH)	Durée de	Potentiel initial et final de balayage	Position des pics dans l'eau de mer
		dépôt (potentiel de dépôt)		
Cu, Cd, Pb	HNO ₃ s.p. (<2)	600 sec. (-0,8 V)	-0,75 V à 0,02 V	Cu -0,15 ± 0,03 V
				Pb -0,37 ± 0,03 V
				Cd -0,57 ± 0,03 V
Zn	Acétate de sodium	120 sec. (-1,2 V)	-1,15 V à -0,75 V	Zn -0,96 ± 0,03 V
	s.p. 4M (~5.5)			

CHAPITRE III : IMPACT DES ACTIVITES PORTUAIRES SUR LES CARACTERISTIQUES DU SEDIMENT

Les activités portuaires peuvent modifier l'avancement de la séquence diagénétique en modifiant la nature du sédiment. Or, l'étude de la séquence diagénétique et de la distribution des ETMMs dans les sédiments est importante vis-à-vis de leur mobilité. En effet, la séquence diagénétique modifie les conditions redox du sédiment et les phases porteuses des ETMMs. En conséquence, la mobilité des éléments traces métalliques lors d'une remise en suspension de sédiments peut varier selon l'avancement de la diagénèse dans les sédiments concernés. Ainsi, ce chapitre vise à étudier l'impact des activités portuaires sur les caractéristiques du sédiment, la distribution des éléments traces métalliques et la diagénèse précoce. Pour ce faire, des carottes sédimentaires ont été prélevées dans trois ports pilotes dans le cadre du projet SE.D.RI.PORT. L'emplacement de ces échantillonnages a permis de prendre en compte l'influence de trois activités anthropiques différentes : remaniement de sédiment à La Spezia, aquaculture à Olbia, et port militaire historique à Toulon. Ce travail est en cours de valorisation sous la forme d'une publication, soumise (en mars 2020) dans la revue *Anthropocene*.

III.1 *Diagenetic progression variations in surface sediments as a response to
anthropization context*

Nicolas Layglon^{1*}, Véronique Lenoble¹, Louis Longo¹, Nezli Doumandji¹, Sébastien
D'Onofrio¹, Benjamin Misson¹, Erwan Tessier², Jean-Ulrich Mullo³, Davide Sartori⁴,
Stéphane Mounier¹, Dario Omanović⁵, Cédric Garnier¹

¹ Université de Toulon, Aix Marseille Université, CNRS/INSU, IRD, MIO UM 110,
Mediterranean Institute of Oceanography, La Garde, France

² ETConsulting, - 62b rue A. Olivier - 44220 Couëron

³ LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France

⁴ Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale – ISPRA – via del Cedro 38, 57122
Livorno

⁵ Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002
Zagreb, Croatia

* Corresponding author: nicolas.layglon@univ-tln.fr

III.1.1 Abstract

While aging, the sediments undergo numerous transformations linked to early diagenesis. Depending on its progression, different biogeochemical reactions are occurring which can switch sediments from a sink role to a source one for a large panel of substances. Moreover, harbors are subjected to strong modifications that can alter sediment properties and integrity. The link between human pressure in or close to harbor areas and the early diagenesis progression was scarcely documented. In order to reveal the diversity of early diagenetic progression in superficial sediments related to anthropization of NW-Mediterranean coastal sites, sediment cores were collected in three semi-enclosed shallow bays experiencing various human pressures. The sediment of a first sampling site (La Spezia, Italy) was known to have been reshuffled 2 years before sampling, a second one (Olbia, Italy) was sampled in a mussel farm while the third one (Toulon, France) was collected in a highly contaminated area neither exposed to recent reshuffling nor to major organic matter supply. The early diagenetic sequence, organic matter properties and metals' partitioning were studied in each site. The reshuffled sediment had a completely modified early diagenesis, with iron reduction occurring simultaneously at various depths up to -37 cm. The sediment sampled in Olbia, in the mussel farm showed higher POC content with higher metals content linked to the organic matter. The most contaminated sediment, sampled in Toulon bay, showed no alteration in its early diagenesis profile. This study clearly demonstrated the link between harbors contexts and the early diagenetic progression, the organic matter aging and quality as well as metal distribution, throughout the sediment core.

Keywords

Coastal sediment, Early diagenesis, Metals distribution, Organic matter, Depth profile,
Sediment pollution

III.1.2 Introduction

During its aging, marine sediment undergoes various transformations, mainly due to the diagenesis, *i.e.* the various sedimentary processes leading to organic matter mineralization through depth. Such alteration will affect the characteristics of the sediment with time. In the earliest mineralization steps, microorganisms are using different electron-acceptors (O_2 , NO_3^- , MnO_2 , Fe_2O_3 or $FeOOH$, SO_4^{2-}) depending on their successive depletion along with the progression of the diagenesis ([Froelich et al., 1979](#)). Whilst the organic matter is mineralized, the elements of its structure (*i.e.* C, N, Si, P etc....) are released into porewater ([Scholz and Neumann, 2007](#); [Tankere-Muller et al., 2007](#)). Other substances sensitive to the sedimentary phases transformations can also be released by the oxides reduction ([Robert et al., 2004](#)) or (co)precipitated ([Scholz and Neumann, 2007](#)).

Coastal areas are subject to strong human-related changes, with a wide range of anthropogenic activities providing various harbor contexts. Although the diagenesis sequence has been well described in numerous marine sediments, the link between local anthropogenic pressures and the early diagenetic progression is still unknown. Until today, the literature either provided diagenetic sequences without taking into account the harbor context ([Carman and Rahm, 1997](#); [Dang et al., 2014b](#); [Emerson, 1976](#); [Haese et al., 2000](#)), or highlighted the human contribution to sediment contamination without considering the diagenetic sequence (*eg.* [Abdou et al., 2019](#); [Cukrov et al., 2019](#); [Tessier et al., 2011](#)).

However, knowing the impact of harbor contexts on sediment characteristics along the vertical dimension would allow a better management of the sediment. Indeed, due to siltation in harbors, it is regularly necessary to either dredge or move important volumes of sediment layer from one site to another. Such management practices are known for long for their negative impacts on the ecosystem and are framed by heterogeneous national or international rules mainly related to the contamination of the water column by sediment particles and oxygen depletion ([Christiansen et al., 1997](#); [Laima et al., 1998](#)). However, recent works

demonstrated that strong redox changes as well as transfers of contaminants to the dissolved phase could occur (*Dang et al., 2020; Layglon et al., 2020b; Superville et al., 2014; Vidal-Durà et al., 2018*). The determinism of such transfers and changes remains to be elucidated, especially with respect to the initial characteristics of the sediment and its alteration by human activities. Because of their known contribution to the mobility of contaminants, the speciation of contaminants, the diagenesis progression and the organic matter content appear as key parameters to take into consideration.

The present study aimed at highlighting the variability in sediment characteristics in relation to harbor context. In that purpose, we compared 30-cm depth sediment profiles of semi-enclosed and shallow bays of the North-Western Mediterranean basin exposed to different anthropogenic pressures: recent sediment reshuffling, mussel farm and strong historical chemical contamination. We hypothesized that (i) the diagenetic sequence could be differently influenced by sediment reshuffling and organic loading from mussel farm, and (ii) metals distribution and carrier phases could be influenced by the contamination level, the organic matter content and the diagenesis progression. To reveal this potential diversity of influences of harbor contexts on sediment properties in rather similar natural environments, metals partitioning and carrying phases, inorganic diagenetic tracers and porewater chromophoric dissolved organic matter (CDOM) properties were investigated with a 2-cm resolution in each core.

III.1.3 Experimental

III.1.3.1 Study areas

Three contrasted harbor areas were considered, with various human activities and pressures, what would be further named in this work as “harbor context”. The first studied harbor, La Spezia, is located in the Liguria region in Italy, in the center of a coastal arc between Genova and Livorno. This marine bay represents an area of 1.5 km² and is protected by an outer dike of about 2.2 km. Two sources of potential anthropogenic influences are located within the bay: the different harbors (navy, civil and commercial) and the aquaculture fields. Three sediment cores were sampled in the commercial harbor (coordinates 44.10482 N, 9.84737 E) in November 2017 where the depth of the water column was 12 m. It should be noted that the sediment at this site was reshuffled two years before the sampling, creating an underwater sediment pile detectable by the bathymetry of the site. The second harbor, Olbia, is located in north-eastern Sardinia, in Italy. The marine area represents 6.25 km² and contains harbors, cruise terminals as well as mussel’s farms which represent potential contaminants sources. The sediment cores were sampled in the aquaculture area (coordinates 40,92944 N, 9,5281194 E) in June 2018 where the depth of the water column was 4 m. The last harbor, Toulon, is located in north-western Mediterranean Sea and south-east of France. The bay represents an area of 9.8 km² and is protected from the open sea by a 1.4 km long dike. Navy, commercial and civil harbors are also present in this bay, as well as an aquaculture field, which can represent other potential sources of contamination. The sediment cores were sampled in the naval harbor (coordinates 43.11454 N, 5.885418 E) near to the Las river, in September 2018 where the depth of the water column was 1.4 m.

III.1.3.2 Sampling and samples pretreatment

All materials (sampling devices, bottles, filters and syringes) were previously acid-cleaned (10% v/v HCl, pro analysis, Fisher Scientific) and fully rinsed with Milli-Q water

(18.2 MΩ, Millipore) in the laboratory to avoid contamination. Only glass tubes were calcined in order to avoid organic carbon contamination.

The sediment cores were sampled with an Uwitec interface corer equipped with PVC® tubes of 90 mm in diameter. Three cores were sampled at each site. The first one was sliced each 2 cm under inert atmosphere (N₂) in a glove box to preserve redox conditions. Each slice was homogenized, transferred into 50 mL centrifuge tubes (Falcon) and centrifuged at 4248 RCF (Relative Centrifugal Force), at 20 °C for 15 min (Sigma 3-18K). Supernatant water was then filtered (0.2 µm on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) under inert atmosphere to remove potential remaining particles and only keep porewater. An aliquot of the filtrate was stored in glass tube, conditioned with NaN₃ (final concentration 1mM, Sigma Aldrich) and stored at 4° C, in order to analyze Dissolved Organic Carbon (DOC), Inorganic Carbon (DIC) and Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM). Filtered samples were also stored in polypropylene tubes (PP) for nutrient analysis and into high density polyethylene (HDPE) for Fe and Mn and acidified with HNO₃ (0.2% Merck, suprapur).

The second core was chosen for its a well-preserved interface, i.e. horizontal and not perturbed, and was kept vertically and undisturbed for 24 h. Then, the supernatant water was sampled in the core tube using a set of 6 syringes equipped with Fluorinated Ethylene Propylene (FEP) tubes to simultaneously take in duplicate 120 mL of water at 2, 5, and 15 cm above the water-sediment interface ([Dang et al., 2014b](#)). Supernatant water was then filtered (0.2 µm on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) and stored as previously described prior to DOC, DIC, nutrients and trace elements analysis.

The third core was sampled with a tube harboring predrilled holes each 1 cm. It was used to measure pH (5 mm combined electrode, ref. 90435, Fisher Scientific) and Eh (Pt wire electrode vs. calomel electrode, XM100/XR100, radiometer analytical) depth profiles as previously described ([Dang et al., 2014b](#)).

III.1.3.3 *Supernatant and Porewater analysis*

DOC and DIC concentrations were determined using a TOC-VCSH analyzer (Shimadzu). The analysis was validated using certified reference material (SUPER 05, Canada).

The ammonium concentration was assessed using the Spectroquant 1.14752 kit (Merck). Sulfide concentrations were assessed according to the method described by Metzger et al. (2007). The Soluble Reactive Phosphate (SRP) was analyzed according to Murphy and Riley (1962).

The samples absorbance for quantification was measured with a double beam UV-1800 Shimadzu in a 1 cm quartz SURPRASIL® Cuvette (wavelength interval 200-600 nm, 0.5 nm slit). A sealed cuvette of milli-Q water (PerkinElmer) was used as a reference.

Excitation Emission Matrices of fluorescence (EEM) were obtained with a Hitachi F4500 analyzer with the following settings: speed scan 2400 nmmin⁻¹, excitation and emission bandwidth 5 nm, excitation and emission step 5 nm, response 100 ms, excitation interval 300-600 nm and emission intervals 300-600 nm. The obtained EEM were corrected from the absorbance previously measured. EEM were also corrected to eliminate the Rayleigh and Raman scattering peaks (Zepp et al., 2004). PARAFAC decomposition was further performed (Luciani et al., 2008) in order to decipher the contribution and nature of different fluorescent components. The specific fluorescence intensity corresponds to the fluorescence intensity of EEMs, normalized to the milli-Q water Raman emission, divided by the sample DOC value in mg.L⁻¹. It should be noted that each core data set was treated processed separately and therefore it is not possible to compare the fluorescence contribution of the components between cores.

Trace elements concentrations were measured in 10× diluted samples by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Element 2, HR ICP-MS, Thermo). Indium (10 ppb) was used as an internal standard. Quantification was made by using matrix-

matching external calibration method (standards prepared in 10× diluted seawater), whereas the quality control was verified by using CASS-5 certified standard reference material (NRCC, Canada). All measured concentrations were within 10% of the certified values.

III.1.3.4 *Sediment analysis and selective extractions*

After being centrifuged, the sediment was freeze-dried, sieved under 2 mm and then crushed using a Planetary Ball Mill PM 100 (Retch) to obtain a homogeneous sediment for subsequent analyses.

The particulate organic carbon (POC) and inorganic carbon (PIC) contents were measured using a CHNS flash 2000 (Thermo Electron). The total carbon content was determined using the high-temperature (900 °C) catalytic oxidation method with detection of CO₂ (*Benner and Strom, 1993*) calibrated using NC soil standard (Thermo Electron). The inorganic carbon content was determined after H₃PO₄ addition (Fisher Scientific, Analytical Reagent grade, 85%) at 200 °C followed by CO₂ detection. Then, the organic carbon concentration was calculated as the difference between total and inorganic carbon contents. Each sample was analyzed in triplicate.

Semi-total element contents were calculated after aqua regia addition followed by a microwave digestion (Milestone). The protocol was already described and validated using a certified material (PACS-2 National Research Council of Canada; n = 20, (*Tessier et al., 2011*)).

Three selective extractions were performed with ascorbate, acid and alkaline solutions, in order to distinguish different phases. The same protocol was performed for the three extractions: 100 mg of sediment were mixed with 10 mL of extractant in a PP tube shaken head-over-head (6 rpm, Heidolph Reax 20) for 24 h, then centrifuged (4248 RCF, 15 min) and finally filtered through 0.2 µm syringe filters and stored in the dark at 4 °C. Ascorbate extraction was performed at pH 8.2 (0.6 NaHCO₃, 0.2 M C₆H₅Na₃O₇ and 0.1 M C₆H₈O₆ (Merck, pro analysis)), to selectively extract trace elements linked to the poorly-crystalline iron oxyhydroxides (*Haese*

et al., 2000; Paul et al., 2009). Acid extraction (1 M HCl, Merck, Suprapur) was achieved to evaluate the potential bioavailability and mobility of trace elements (*Dang et al., 2014b; Larrose et al., 2010*). The acid-extractable iron minerals gather iron oxyhydroxides (ferrihydrite), carbonates (siderite), phosphate (vivianite) (*Paul et al., 2009*) as well as acid-volatile sulfides (*Larner et al., 2008*). Alkaline extraction (0.1 M NaOH, Merck, Suprapur) was carried out to extract particulate organic matter (POM) (*Ho et al., 2012*). The extract was filtered (0.2 μm) and an aliquot was directly analyzed for DOC determination whereas another aliquot was digested under UV irradiation (2 h, 500 W, Metrohm 705) in quartz tubes for trace elements measurement by HR-ICPMS.

Trace elements concentration in the extracting solutions was measured by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Element 2, HR ICP-MS, Thermo).

III.1.4 Results and discussion

III.1.4.1 Harbor contexts and porewater physico-chemical parameters

Along the vertical sediment profile, pH strongly decreased for La Spezia and Olbia (respectively from 8.0 to 7.0 and from 8.1 to 7.2), whereas pH decreased in a smaller extent for Toulon (from 8.0 to 7.7) (*Figure SI. 1*). Eh also decreased with depth in the three cores, turning from oxidative conditions at the sediment water interface (265; 358; 255 mV, for La Spezia, Olbia and Toulon, respectively) to reductive conditions at the bottom of the core (-212; -398; -230 mV, for La Spezia, Olbia and Toulon, respectively) (*Figure SI. 1*). Similar trends have already been described in the literature and are typical of sediment suffering diagenesis (eg : *Dang et al., 2014b*). Such pH decrease is commonly observed in marine sediment and attributed to the production of acids during organic matter oxidation (*Carman and Rahm, 1997*). Eh decrease reflects the parallel depletion of strong oxidants by microbial respiration (*Froelich et al., 1979*). Such behavior suggests that whatever the harbor context, these physico-chemical parameters are varying similarly.

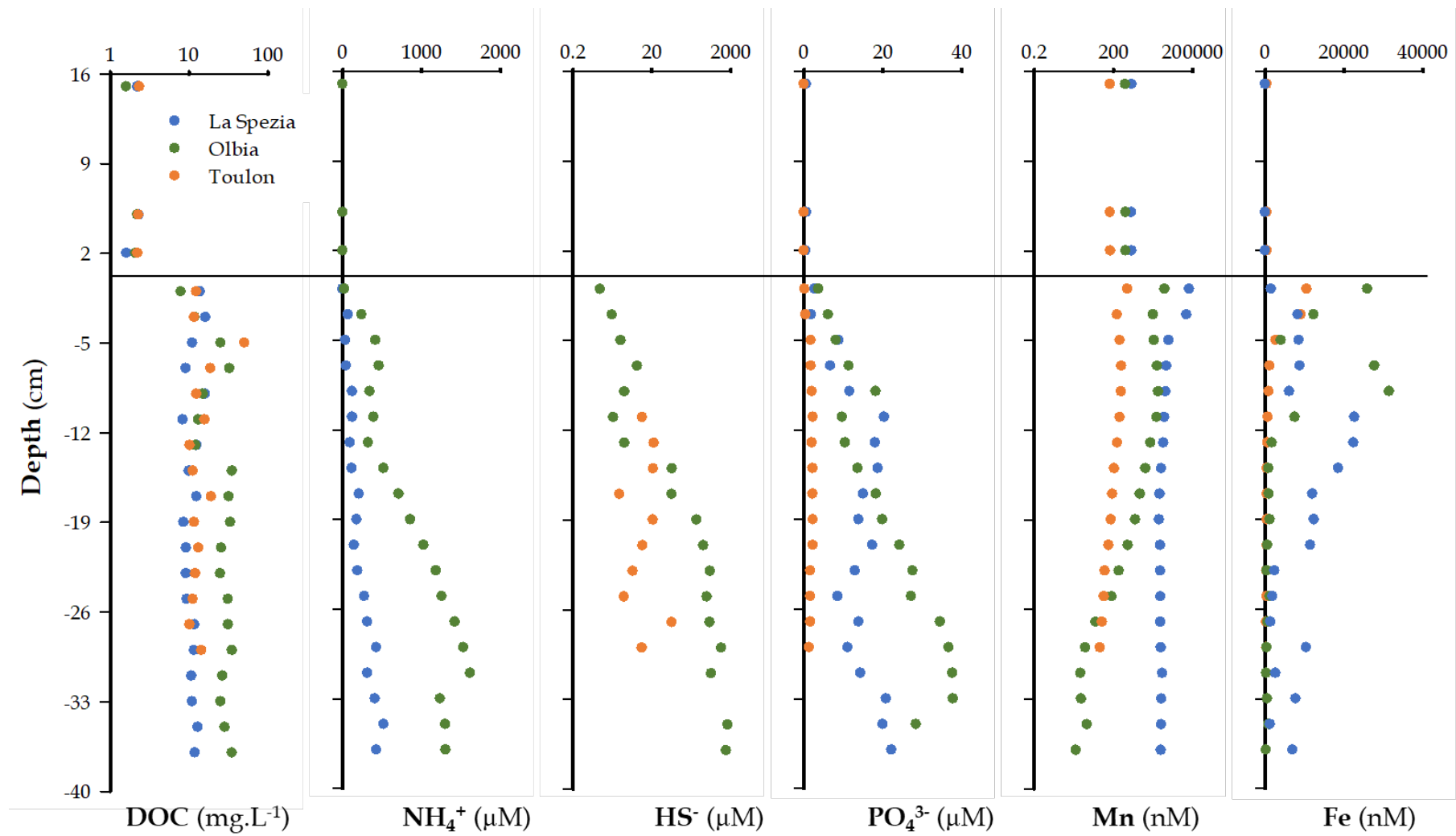


Figure III.1-1 : Vertical profiles of diagenetic tracers in supernatant water and pore water of sediment cores from La Spezia, Olbia and Toulon. It should be noted that NH₄⁺ was not measured in Toulon samples due to analytical issues and that free sulfide was under detection limit (1 μM) in La Spezia samples.

III.1.4.2 Diagenesis progression can be differently altered by coastal

human activities

DOC concentrations in overlying waters were similar ($2.1 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$) for the three cores, a value consistent with the literature (*Burdige et al., 1992; Chin et al., 1998; Dang et al., 2015a; Krom and Sholkovitz, 1977*). It increased at the sediment-water interface (SWI) (up to 13.9, 7.9 and 12.5 mg.L^{-1} for La Spezia, Olbia and Toulon respectively). Then all down the core, concentrations were roughly constant around $13 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$ for La Spezia and Toulon. On the other hand, DOC concentration kept on increasing for Olbia up to 35 mg.L^{-1} at the bottom of the core (*Figure III.1-1*). Such an increase was already observed in the literature (*Burdige et al., 1992; Chin et al., 1998; Dang et al., 2015a; Krom and Sholkovitz, 1977*) and was attributed to numerous processes such as the in situ formation of stable macromolecules due to condensation of low-molecular-weight constituents, as well as POC mineralization due to biotic and abiotic reduction (*Burdige, 2002; Chin et al., 1998; Dang et al., 2014b; Krom and Sholkovitz, 1977*). However, our study demonstrates that this observation seems largely punctual and that the harbor context could contribute to this.

Concerning POC content of the sediments, Olbia and Toulon were having higher average POC content (24 ± 2 and $19 \pm 2 \text{ mg.g}^{-1}$ respectively) than La Spezia ($6.9 \pm 1.3 \text{ mg.g}^{-1}$) (data not shown). Higher POC content in Olbia could come from the presence of the mussels' farm on the site, leading to enhanced organic matter sedimentation. The collected sediment in Toulon was located in an enclosed and shallow area. Such conditions ease sediment resuspension which increase light attenuation as well as nutrients. Light attenuation as well as higher nutrients availability enhance phytoplankton production (*Cloern, 1999; Yoshikawa et al., 2017*) and could well explain the high POC content in Toulon. These order in POC content did not fit with the one in vertical profiles of DOC described above, suggesting that the harbor context could play a larger role in OM dynamics in the sediment than raw POC content. It cannot be excluded that this vertical OM dynamic was related to seasonality since

the cores were not sampled at the same period of the year, phytoplankton production and temperature being known for influencing microbial activity and early diagenesis progression (*Arnosti et al., 1998; Bianchi et al., 2002; Boge et al., 2006; Gao et al., 2009*). Moreover, the cores of Toulon and Olbia, with the highest POC contents, were both sampled in summer and demonstrated different DOC vertical profiles. This tends to comfort our hypothesis of a major influence of harbor context and highlights the need for future research to better qualitatively characterize sediment POM.

Along the core, DIC concentrations increased with depth to reach a maximum of 481 and 118 mg.L⁻¹ for Olbia and La Spezia, respectively, whereas DIC concentrations did not show any particular trend at Toulon (40.6 ± 6.3 mg.L⁻¹, data not shown). DIC increase towards deeper sediment is known to be due either to microbial activity degrading OM or to CaCO₃ dissolution depending on the studied zone (oxic or anoxic) (*Hellings et al., 2000; Pozzato et al., 2018*). Nevertheless, it was shown that at pH-values around 7.7 (just like along Toulon vertical sediment profile) the carbonate system is altered, preventing IC dissolution (*Layglon et al., 2020b*). Both Olbia and La Spezia sediments showed an increase in NH₄⁺ with depth (it has to be noted that ammonia measurement in Toulon could not be performed because of analytical issues). NH₄⁺ increase is mostly due to its release during organic matter degradation (*Engström et al., 2005*). The three cores showed increase of reactive phosphate concentration (PO₄³⁻) with depth (*Figure III.1-1*), which is also a compound released during organic matter mineralization (*Berner, 1977*). DOC, NH₄⁺ and PO₄³⁻ increases with depth confirmed the degradation of the particulate organic matter. Their reproducibility between the three cores suggests that the vertical distribution of these substances is not dependent to the surrounding anthropogenic activities.

The high mobilization peaks of Fe and Mn (*Figure III.1-1*) in porewater resulting from the reductive dissolution of Fe and Mn oxy-hydroxides clearly showed that the diagenetic sequence was initiated in all sites (*Dang et al., 2014b; Rigaud et al., 2013; Thamdrup et al.,*

1994). In Toulon, the Fe and Mn peaks were restricted to the first 4 cm below the SWI, corresponding well to natural situations with relatively low sedimentation rates (*Dang et al., 2014b*). In Olbia, two Fe peaks were observed on top of the core (-1 and -9 cm). The second peak could correspond to bioturbation having re-oxidized the sediment (*Rigaud et al., 2013*), since no major sediment reshuffling was known for this aquaculture area. This hypothesis is supported by the diminution of free sulfide between -7 and -11 cm. Concerning La Spezia, Fe profiles showed two large peaks spreading between -1 to -9 cm and -9 to -21 cm. Three other narrow peaks were observed at the bottom of the core (-29, -33 and -37 cm). Moreover, no free sulfide could be detected in porewater all along the vertical profile in this site. Such profile is unusual and seem to reflect the leveling operation performed 2 years prior to our sampling. Indeed, during the leveling, the sediment was brought back in contact with oxygenated seawater, thus oxidized, and then accumulated onto an underwater sediment pile on which our core was sampled. The sudden thick deposit on the pile leaded to a reset of the diagenesis. Therefore, Fe reduction simultaneously occurred on tens of cm of sediment, leading to a release of dissolved Fe in pore water along the entire profile.

No free sulfide was detected in La Spezia sediment, where sediment reshuffling occurred two years before the sampling. After such re-oxidation, the elapsed time might not be sufficient to allow sulfide production. Indeed, in the diagenetic sequence, after Mn and Fe reduction, sulfates are reduced in sulfide (*Froelich et al., 1979*). Olbia and Toulon showed a clear increase in free sulfide in porewater. However, for La Spezia, no free sulfide was detected, in spite of a sulfate concentration (34.4 ± 1.2 mM) in supernatant higher to that measured in Olbia and Toulon (30.7 ± 0.4 mM and 23.7 ± 0.5 mM respectively). This demonstrates that 2 years after reshuffling, the sediment is not yet reductive enough to contain free sulfide even 30 cm below SWI. Although sulfide production was found to be season dependent (*Dang et al., 2015a*), in case of sediment displacement or resuspension, difficulties in restoring diagenesis along 30 cm of re-oxidized sediment are foreseeable. In fact, though the

sulfate/sulfide transition relies on a change in oxidation degree, the organic matter mineralization cannot be reversed, which will therefore impact on diagenesis.

Thus anthropogenic activities may physically disturb the sediment, strongly altering the temporal progression of the early diagenesis (this is notably the case of sediment reshuffling), other harbor contexts may rather alter the amplitude of the biogeochemical processes and transfer of substances into porewater (as demonstrated by the mussel farm in Olbia).

III.1.4.3 Dissolved organic matter quality impacted by harbors activities

FDOM analysis coupled with PARAFAC decomposition highlighted the two same major fluorescent components in the overlying water and along the core for the three sites. The first one (C1) had an excitation maximum at 300 nm and an emission maximum at 425 nm whereas the second one (C2) had an excitation maximum at 375 nm and an emission maximum at 475 nm (*Figure III.1-2*). C1 was characterized as a fulvic like FDOM while the C2 was categorized as a more humic like FDOM (*Burdige et al., 2004; Coble, 1996; Dang et al., 2014a; Stedmon et al., 2003*).

Above the SWI, the variations of C1/DOC and C2/DOC lead in all cases to a constant C1/C2 ratio (*Figure III.1-3*). In addition, at the SWI, both C1/DOC and C2/DOC decreased for all sites, revealing that DOM is relatively more fluorescent in supernatant water compared to porewater (*Figure III.1-3*), particularly at Toulon.

In La Spezia, through the core, C1/DOC increased by a factor 5.9 whereas C2/DOC increased by a factor 2.0 (*Figure III.1-3*). As a result, C1/C2 tend to increase with depth, suggesting an organic matter pool being more fulvic at the bottom of the core. During natural sedimentation, the organic matter is normally altered/aging over the years, resulting in a C1/C2 decreasing with depth (*Dang et al., 2014a*). Therefore, such unusual profile in La Spezia is contrary to the one expected and is probably due to the sediment reshuffling event.

Indeed, the sudden thick deposit on the pile has not only disrupted the diagenetic sequence, but it also had an impact onto organic matter aging. Since there is no diffusion of oxygen in deep sediment, the organic matter mineralization is more active at the surface, leading to a faster organic matter aging at the surface sediment compared to deep sediment.

In Olbia, along the core, C1/DOC and C2/DOC increased by a factor around 2 and 6 respectively between -3 and -35 cm. However, C1/C2 decreased by a factor up to 4 only down to -17 cm before remaining constant around 1.5 from -17 cm down to -37 cm (*Figure III.1-3*). These trends suggest first that from surface sediment to -17 cm the organic matter pool is changing from a fulvic like to humic like DOM due to the aging of organic matter. Then, below -17 cm the proportion of fulvic and humic DOM has reached a balance.

Concerning Toulon, C1/DOC and C2/DOC did not show a particular trend with depth. However, C1/C2 remained constant through the all core revealing no detectable change in the organic matter pool suggesting that the particulate organic matter is refractory to mineralization. The absence of C1/C2 decrease might be unnoticeable in case of low sedimentation rate, since the remaining organic matter is already refractory to mineralization.

Mussel bio-deposition was found to boost microbial production as well as enzymatic activity (*Grenz et al., 1990; Pollet et al., 2015*). Such results would explain the difference in C1/C2 between Olbia and Toulon on top of the core resulting from the higher biological production with the mussel farm leading to a faster organic matter aging in Olbia.

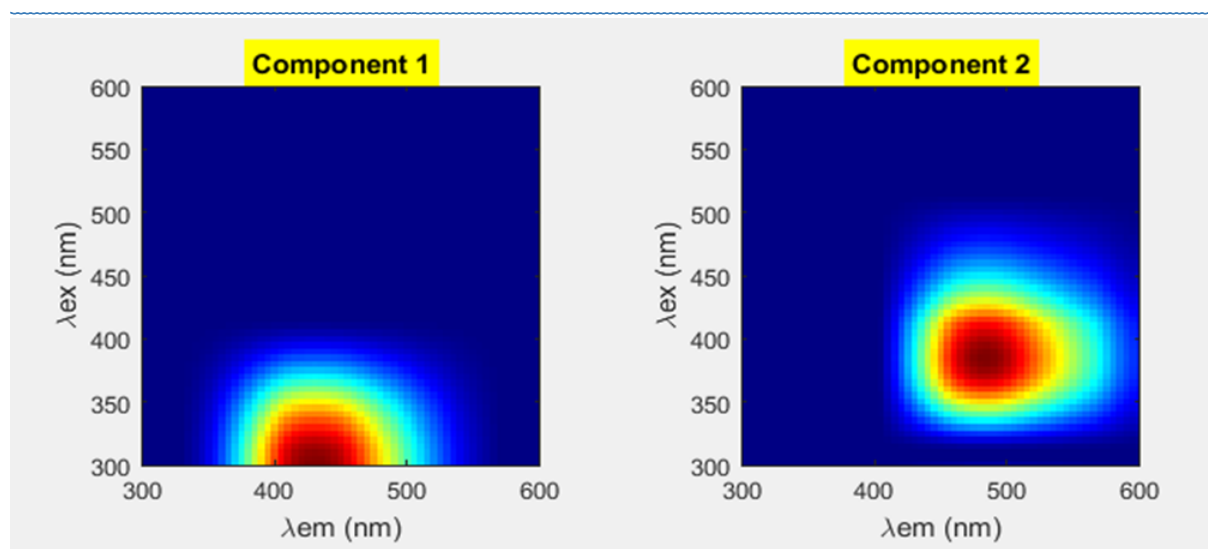


Figure III.1-2 : Fluorescent components obtained by PARAFAC.

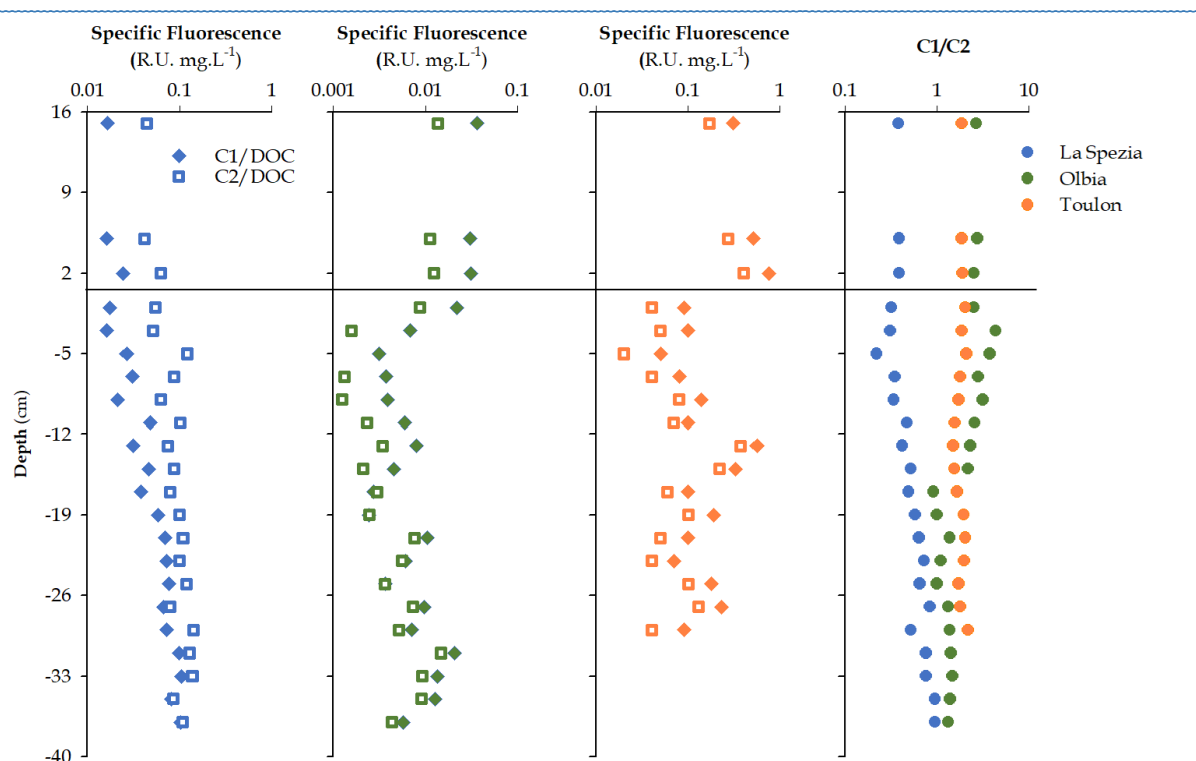


Figure III.1-3 : Vertical variation of DOM spectroscopic characteristic in supernatant water and pore water of sediment cores from La Spezia, Olbia and Toulon.

III.1.4.4 Metals speciation related to harbor contexts

Concerning the solid phase, the analysis of total Mn and Fe ([Figure III.1-4](#)) showed similar variations throughout the core at each site suggesting a common source for Fe and Mn. The observed slight variations could be a consequence of a variation of composition and or origin of the settled particles ([Sigg et al., 1987](#)). The total content of Cu, Pb and Cd ([Figure III.1-4](#)) were on average higher in Toulon bay, compared to Olbia and La Spezia, having similar contents. Our values are within the range previously reported for both Toulon and Olbia bays ([Schintu et al., 1991](#); [Tessier et al., 2011](#)), with higher concentrations compared to the lowest value measured in Toulon (6.8, 13.6 and 0.042 $\mu\text{g.g}^{-1}$ 344 for Cu, Pb and Cd respectively) ([Tessier et al., 2011](#)) and Olbia (2, 0.5 and 0.2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ 345 for Cu, Pb and Cd respectively) bays ([Schintu et al., 1991](#)).

Selective extractions are useful to understand the behavior of metals in the particulate phase. *Figure III.1-4* presents the percentage for the different selective extractions. In La Spezia, the ascorbate extraction showed the highest Mn extracted contents ($19.4 \pm 4.2\%$), compared to Olbia and Toulon (2.9 ± 1 and $3.3 \pm 0.4\%$ respectively). This reveals a higher Mn proportion linked to poorly-crystalline oxyhydroxides at La Spezia compared to the two other sites. In La Spezia sediment, the very first sediment centimeters showed higher Mn extracted by ascorbate compared to the lower layers which present similar contents. Therefore, the higher content in the ascorbate extraction compared to the other sites could correspond to the sediment reshuffling having oxygenated the sediment, leading to Mn oxides formation. The highest value in the very first centimeters could be explained by oxygen input at the sediment-water interface, which is supported by the positive Eh value in the two first centimeters (281 and 233 mV respectively). For the three sites, Mn was mainly acid extracted (77.2 ± 5.7 , 34.6 ± 1.9 and $58.2 \pm 4.0\%$ respectively for La Spezia, Olbia and Toulon). Higher contents in HCl extraction compared to ascorbate one correspond to phosphates, carbonates or monosulfide minerals (*Dang et al., 2014b; Larner et al., 2008; Paul et al., 2009*). These high contents in HCl extraction was already observed in Toulon sediment (*Dang et al., 2014b*) but also in other coastal sediments containing sulfide (*Canavan et al., 2007*). In La Spezia, the percentage of Mn extracted by HCl is homogeneous throughout the core, whereas the percentage of Mn extracted by ascorbate is decreasing with depth. This results clearly show a change in Mn partitioning with depth from poorly-crystalline oxyhydroxides forms to adsorption onto phosphates, carbonates or monosulfide minerals.

Concerning Fe, the ascorbate extractions showed weak extraction for the three sites (6.6 ± 0.8 , 3.8 ± 2.0 and $5.8 \pm 2.3\%$ for La Spezia, Olbia and Toulon respectively) while the HCl extraction revealed higher amount of Fe (29.1 ± 2.4 , 33 ± 2.8 and $20.3 \pm 6.1\%$ for La Spezia, Olbia and Toulon respectively), revealing that extracted Fe was mainly linked to phosphates, carbonates or monosulfide minerals. In La Spezia and Olbia, the percentage of Fe extracted by

HCl was homogeneous throughout the core whereas in Toulon, the percentage of Fe extracted by HCl tended to decrease with depth. Such decrease means a change of Fe forms which are not extracted by HCl (neither by alkaline extraction which did not show any increase).

For the three sites studied, the HCl extraction showed the highest content for Cu, Pb and Cd (*Figure III.1-4*), highlighting phosphates, carbonates or monosulfide minerals as the main carrier phases. Cu was partially linked to organic matter in La Spezia sediment, Olbia and Toulon (14.4 ± 1.8 , 20.8 ± 1.5 and $9.4 \pm 1.4\%$ respectively), as well as Cd (3.9 ± 1.0 , 9.7 ± 1.47 and $2.6 \pm 1.9\%$ respectively) and Pb (2.1 ± 0.4 , 1.2 ± 0.2 and $6.0 \pm 0.6\%$ respectively). Although Cu and Cd were more linked to organic matter in Olbia than in the two other sites, Pb was less linked to organic matter in this site. These results clearly demonstrate that the quantity of particulate organic matter is not the only parameter explaining the distribution of these metals onto this carrier phase. Indeed, Olbia had 3.4 times higher POC content than La Spezia, and only 1.3 times higher than in Toulon. Thus, we hypothesize that the amount of Cu, Cd and Pb linked to organic matter in the sediment depends on the quantity of organic matter as well as its quality (*i.e.* the nature of the complexation sites).

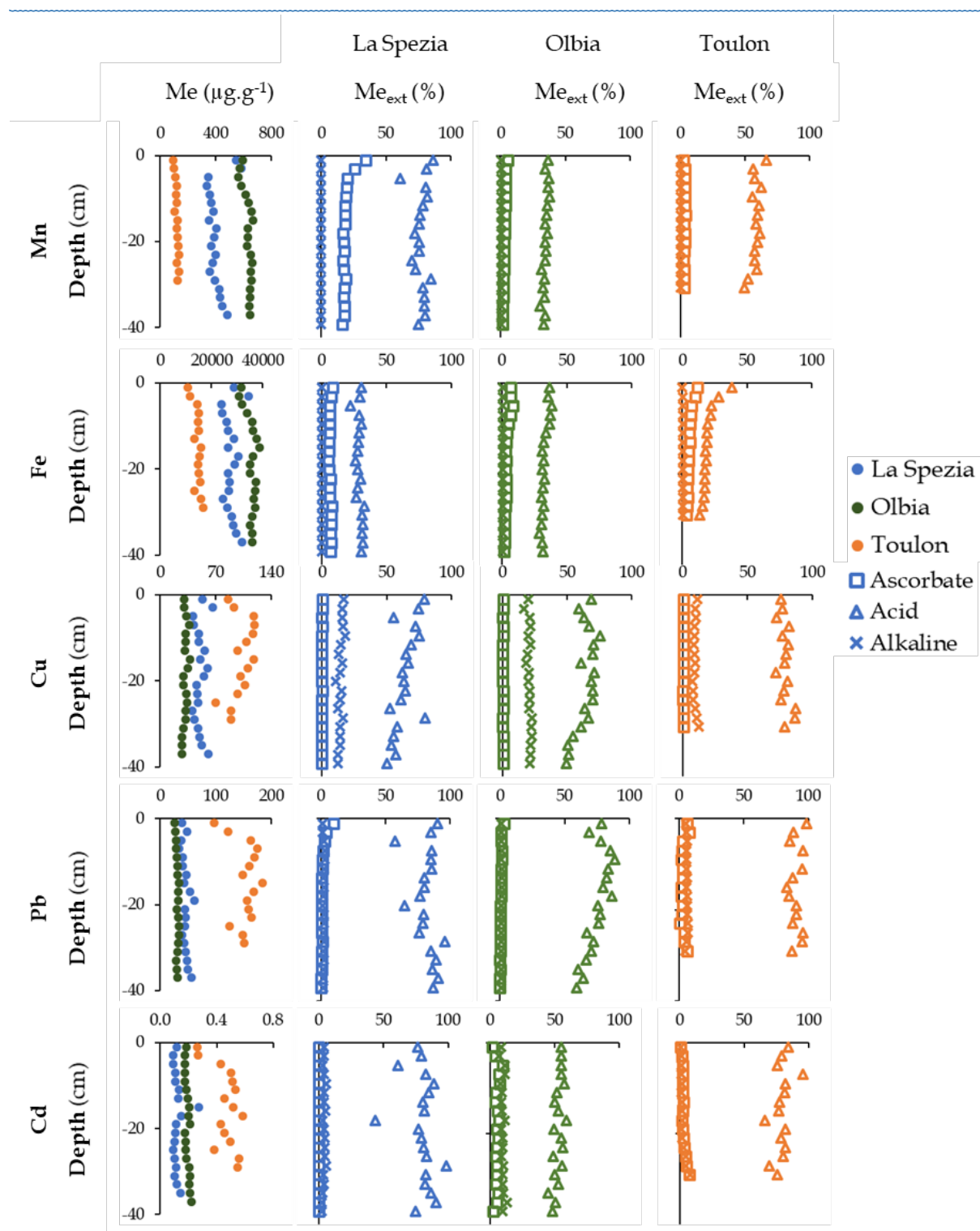


Figure III.1-4 : Total concentration (left) and selectively-extracted fraction (ascorbate, acid and alkaline) Mn, Fe, Cu, Pb and Cd in sediment core La Spezia, Olbia and Toulon.

III.1.5 Conclusion

The present study highlighted the variation of the early diagenesis, organic matter aging as well as metals distribution through sediment cores subjected to various harbor contexts. Firstly, results suggest that the physical-chemical parameters depth profile (pH and Eh) seem insensitive to sediment reshuffling, organic matter loading or heavy metallic contamination. More specific work including sediment similar to each harbor type is now needed to confirm such insensitivity. Secondly, the physical disturbance of sediment appeared to strongly alter the temporal progression of the early diagenesis and the oxides content in the sediment. Thirdly, the presence of mussel farm seemed to alter the amplitude of the biogeochemical processes and transfer of substances into porewater. In addition, the organic matter seemed to have stronger complexation sites for Cu and Cd in the presence of mussel's farm. The diagenesis sequence, the dissolved organic matter properties and metals partitioning were heterogeneous among studied sites.

The authors want to warn about the necessity to take cautions for sediment management plans in harbors. Indeed, even though sediment can be a sink of pollutant, the harbor context affects the sediment diagenesis and therefore biogeochemical cycles and chemical contaminants exchanges with the water column. Although the relevance of such risk for water quality at larger scale remains to be demonstrated, the closeness of contaminated sediment in harbors to farmed areas, especially on the oligotrophic Mediterranean coasts, urges us to better consider diagenetic progression in sediments at a very local scale. Site-specific management plans, according to site-specific sediment characteristics, appear as a necessity to fully apprehend the potential source role of the sediments for the water column at very local scale.

III.1.6 Supplementary information

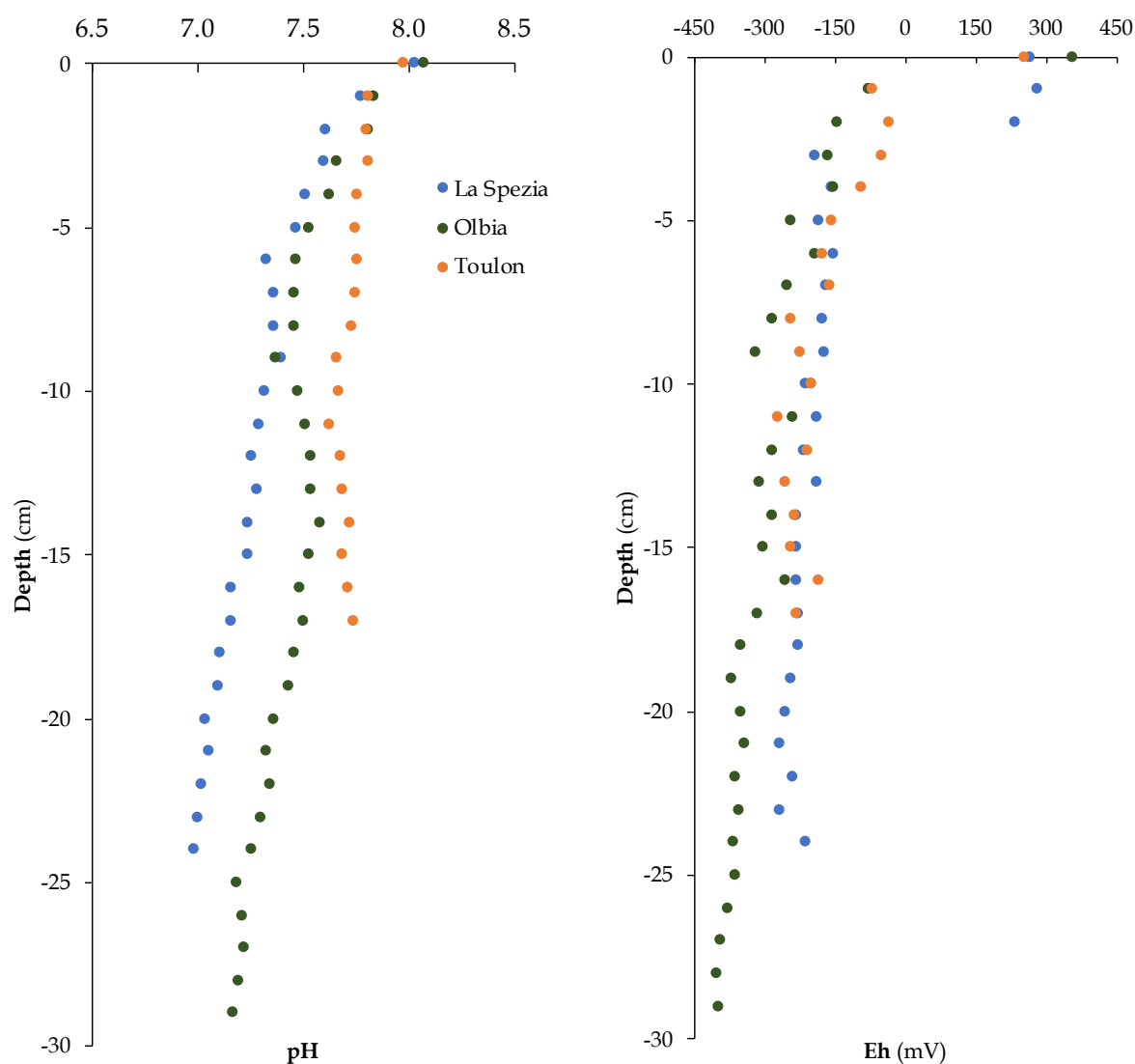


Figure SI. 1 : Vertical variation of pH and Eh in supernatant water and pore water of sediment cores from La Spezia, Olbia and Toulon.

III.2 Bilan du chapitre

La présente étude a mis en évidence la variation de séquence diagénétique, du vieillissement de la matière organique ainsi que la distribution des métaux à travers des carottes sédimentaires soumises à divers contextes portuaires. L'absence de répliquât d'échantillonnage et d'une situation de référence dans chaque site peuvent représenter une limite quant aux conclusions qui peuvent être déduites. Toutefois, il est clair que la diversité des contextes portuaires génère une diversité de caractéristiques sédimentaires qui pourrait moduler la mobilité des ETMMs lors d'évènement de remises en suspension. Ainsi, le prochain chapitre se focalisera sur le comportement des ETMMs durant des épisodes de remise en suspension par un couplage d'observations de terrain et de simulations expérimentales en laboratoire.

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude d'un suivi à long terme d'une activité de dragage et de son impact sur les concentrations en Cu et Pb dissous, totales et en Pb labiles ainsi que sur la distribution et la structure de l'ultraplankton dans la rade de Toulon. Ce travail a été valorisé sous la forme d'un article publié dans la revue Marine Pollution Bulletin ([Layglon et al., 2020a](#)). La seconde partie du chapitre vise à étudier la dynamique de remobilisation de Fe, Mn, Cu, Cd et Pb lors d'expériences en laboratoire effectuées avec des sédiments et de l'eau de mer chimiquement contrastés. Cette seconde partie est présentée sous la forme d'un article en préparation.

IV.1 *Long-term monitoring emphasizes impacts of the dredging on dissolved*

Cu and Pb contamination along with ultraplankton distribution and structure in Toulon

Bay (NW Mediterranean Sea, France)

Nicolas Layglon^{1,*}, Benjamin Misson¹, Gaël Durieu¹, Clément Coclet^{1,2}, Sébastien D'Onofrio¹,
Duc Huy Dang³, David François⁴, Jean-Ulrich Mullot⁴, Stéphane Mounier¹, Véronique
Lenoble¹, Dario Omanović⁵, Cédric Garnier¹

¹ Université de Toulon, Aix Marseille Université, CNRS/INSU, IRD, MIO UM 110, Mediterranean Institute of Oceanography, La Garde, France

² MAPIEM, EA4323, Université de Toulon, Toulon, France

³ School of the environment, Chemistry department, Trent University, Peterborough, ON, Canada

⁴ LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France

⁵ Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

* Corresponding author: nicolas.layglon@univ-tln.fr

IV.1.1 Abstract

A long-term monitoring during dredging and non-dredging periods was performed. Total and dissolved Cu and Pb concentrations, DGT-labile Pb, ultraphytoplankton abundance and structure were monitored at four sites: dredging site, dumping site (inside/outside of a geotextile bag) and reference site. During the reference period (non-dredging), an increasing contamination in Pb, Cu and a progressive shift from *Synechococcus* to photosynthetic picoeukaryotes dominance was observed from reference to dumping site. Pb concentrations were significantly higher during dredging period, pointing out sediment resuspension as Pb major source of contamination. Unlike Pb, Cu concentrations were not statistically different during the two periods. Dredging period did not impact on ultraphytoplankton abundance and structure but influence heterotrophic prokaryotes abundance. Sediment resuspension is therefore a major driver of chemical and biological qualities in Toulon Bay. Furthermore, although the geotextile bag reduces particulate transport of the dredged sediment, the transport in the dissolved phase remains a major problem.

Keywords

Sediment resuspension, Dissolved metals, Chelex-DGT samplers, Toulon Bay

IV.1.2 Introduction

Coastal areas are of great interest for Humanity. Harbors, located at the continent-ocean interface, represent hotspots of copper (Cu) contamination on the coast, both in water column and sediment (*Cindrić et al., 2015; Coclet et al., 2019, 2018; Tessier et al., 2011*). Copper contamination from harbors has been proved to be highly toxic for planktonic microorganisms (*Coclet et al., 2020, 2018*). Lead (Pb) contamination is mostly archived in harbors sediment, often originating from older sources such as coal combustion, battery factories, metal smelting, leaded gasoline. However, Pb can be remobilized into the water column and be transferred to aquatic resources consumed by humans (*Dang et al., 2015b*).

Due to sedimentation, harbors become less accessible and therefore need to be dredged to preserve or increase their level of activity. During dredging activities, sediment can become a major source of chemical contamination for the water column (*Torres et al., 2009*). For example, sediment resuspension could lead to an important release of metals in the water column, both in the particulate and dissolved phases (*Dang et al., 2015b*).

The ecologically-meaningful planktonic microbial realm responds quickly to dredging and more generally to sediment resuspension. Thus, it represents a useful tool to evaluate the extent of the impact of such human-induced perturbations on the ecosystem. While physiological responses have been identified for long (*Borgmann and Munawar, 1989; Munawar et al., 1985; Nayar et al., 2004*) and suggest the stimulation of heterotrophic growth by increased resource availability, community structure shifts have scarcely been studied with respect to this specific kind of perturbation. Recent experimental work suggested that sediment resuspension could be responsible of large changes in ultraphytoplanktonic groups' relative abundances (*Coclet et al., 2018*). However, the in situ response of ultraphytoplankton to dredging operations monitored remains to be evaluated.

The influence of an 18-month long dredging operation on Cu and Pb contamination and ultraplankton structure and abundance was studied in Toulon Bay (NW Mediterranean Sea, France). Due to historical (World War II) as well as current activities, Toulon Bay is subjected to strong anthropogenic pressure resulting in a strong multi-contamination in metals (*Tessier et al., 2011*), metalloids (*Dang et al., 2014b*), organo-metals (*Pouget et al., 2014a*) and organic contaminants (*Misson et al., 2016*). On the other hand, natural variations commonly observed in other coastal areas, such as salinity, appear to be of relatively low amplitude (*Coclet et al., 2019, 2018*). A gradient of distribution and structure of ultraplankton have been recently observed (*Coclet et al., 2019, 2018*) correlated with the already-known chemical contamination.

Through sediment resuspension, we hypothesized that this dredging operation would lead to a general increase in Cu and Pb contamination in the particulate fraction, to an increase in dissolved Pb, to a development of heterotrophic prokaryotes and to a strong dominance of eukaryotic ultraphytoplankton in the bay. The spatial extent of this phenomenon could be limited by efforts made to contain suspended particles, and its significance could be challenged by the frequency of other human-induced sediment resuspension events in this harbor. In order to test this hypothesis, a long-term monitoring was performed. The dredging site, the dumping site and a control reference site located close to an aquaculture area were monthly monitored. Discrete water sampling was used to evaluate ultraplankton abundance as well as Cu and Pb concentrations partitioning between the dissolved phase and the particles. A continuous weekly monitoring of labile Pb was also weekly conducted using DGT samplers.

In addition to focusing on the dredging period, common spatial and temporal variations of the different parameters were recorded up to 1 year before dredging and for almost 2 years afterwards, in order to be able to describe a reference period.

IV.1.3 Experimental

IV.1.3.1 Dredging operation and sampling sites

A long-term monitoring covering dredging and non-dredging periods was performed in Toulon Bay, known to be highly contaminated in both sediment and water compartments (*Coclet et al., 2018; Tessier et al., 2011*).

The dredging operation consisted in sediment suction (manually driven) at the dredging site (DS) located in the northern part of Small Bay, in an area well exposed to water currents (*Figure IV.1-1*). Dredged material was stored underwater in a geotextile bag of ~ 60 x 20 m at a dumping site (IDuS) located ~ 800 m away from DS, in an enclosed docking area. This bag was supposed to retain particles, but it was water permeable. Dredging operation occurred from September 2014 until January 2016. Once dredging operations were complete, the geotextile bag and the sediment it contained were removed from the dock and transferred to land for treatment of dredge spoil.

In order to evaluate the impact at short distance and taking into account a potential difference between DS and IDuS, a third site (ODuS), located few meters away for IDuS in the same enclosed dock was also sampled. Furthermore, a control reference site (RS) located 3 km away from DS, in the southern part of Small Bay (*Figure IV.1-1*), close to the aquaculture area was studied. DS was monitored to evaluate the potential impact of the dredging at the dredging site. IDuS was studied to assess the supposed impact of sediment resuspension. ODuS was examined to measure the impact of sediment resuspension at short distance, as well as the effectiveness off the geotextile bag in relation to both particulate and dissolved contamination export. Concerning RS, the authors are aware that it is not a pristine site since it is near the aquaculture. Nevertheless, it was considered as a reference site since is closed to

the main water renewal chanel, with a huge influence of the open sea water. These four sites were monthly monitored.

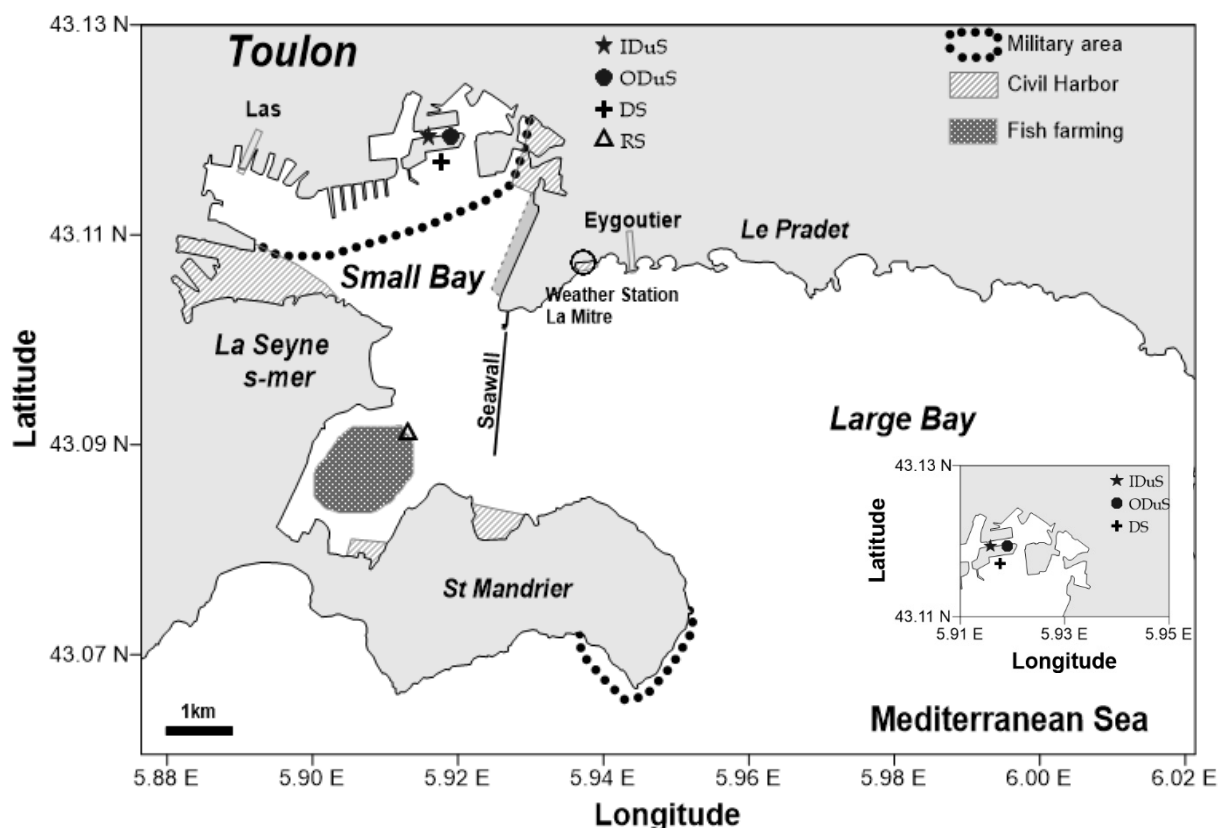


Figure IV.1-1 : Location of the monitoring sites and the main anthropogenic activities in Toulon Bay. Sampling sites are represented with the following marking, cross: dredging site (DS), closed star: inside the dumping site (IDuS) (inside the geotextile bag), closed circle: outside the dumping site (ODuS) (outside the geotextile bag), closed triangle: reference site (RS) (near the fish farming area). Note that ODuS is deliberately moved to the right for more visibility on the map, however only a few meters separate it from IDuS.

IV.1.3.2 Seawater sampling and samples pretreatment

Seawater was monthly sampled from September 2013 to November 2017. The monitoring of ODuS only started in July 2014. Samples were collected at 5m depth using a 4.2 L horizontal van Dorn type water sampler (Wildco, model Beta) previously acid-cleaned (10% v/v HNO₃, pro analysis, Fisher Scientific) and fully rinsed with Milli-Q water (18.2 MΩ, Millipore) in the laboratory. On field, the water sampler was washed with acidified Milli-Q

water (0.1% v/v HCl, TraceSelect, Fluka) and then rinsed three times with seawater from the site to be sampled. One liter of seawater was stored in fluorinated ethylene propylene (FEP) bottles (Nalgene), which had previously been carefully cleaned (10% HNO₃) (Fisher Scientific Pro), rinsed three times with Milli-Q water, filled with 0.1% v/v HCl (TraceSelect, Fluka) and rinsed three times with seawater from the site. Back to the laboratory, these 1 L samples were immediately split under a metal-clean laminar hood: (i) one part to analyze the acid leachable metals concentrations, and (2) another part filtered over 0.2 µm (cellulose acetate syringe filter (Sartorius) pre-rinsed and conditioned following the same protocol as described for 1 L FEP bottles). To avoid adsorption onto vessels, each fraction was stored into metals clean FEP bottles. All samples (acid leachable samples and filtered samples) were then acidified with 0.2% v/v HNO₃ s.p (Merck) before being UV-irradiated (150-W mercury lamp, Hanau, Germany) for at least 24h in order to completely decompose organic matter (*Omanović et al., 2006*) and assess the concentration of metals by stripping voltammetry. The total acid leachable metals concentration will further be referred as total concentrations (Cu_T and Pb_T) in this manuscript.

In addition, from January 2015 to November 2017, 10 mL seawater samples were filtered on field through a 25 mm Swinnex filter holder (Millipore, USA) equipped with a 90 µm nylon mesh. The filtrate was fixed with 0.25% glutaraldehyde (final concentration) and frozen at -80°C until flow cytometry analyses.

Because of the heterogeneity of the monitoring period for the biological and chemical analyses, and the absence of biological data before the beginning of the dredging operation, the data will not be presented in 3 periods representing the situation before, during and after the dredging but only in 2 periods representing on the one hand the dredging period and on the other hand the reference period, which includes all the other sampling dates.

The number of samples analyzed as well as the beginning and the end of each type of sampling are summarized in *Supplementary information (p.151)*.

IV.1.3.3 DGT passive sampling

In addition to discrete water sampling, DGT passive samplers were deployed at three sites (DS, ODuS, RS) in order to constantly monitor time-weighted average concentration of Pb. It was not possible to deploy DGT sampler at IDuS because of the inability to suspend a mooring line which was not in contact with the geotextile (larger risk of fouling). Open pore Chelex-DGT samplers (DGT Research, UK) were deployed in triplicates on a weekly basis. After 7 days of deployment, DGT samplers were removed from the holder, externally rinsed with Milli-Q water on field to remove the excess of salt water, stored in plastic bags and thereafter processed in the laboratory. Chelex resin gel with accumulated Pb was removed under laminar hood with cleaned Teflon clamp, which was finally soaked in 1 M HNO₃ s.p. (Carlo Erba Normatom II quality) solution during 24h.

IV.1.3.4 Chemical analyses

Determination of DGT-labile Pb concentration in DGT eluates was performed in undiluted samples using an Atomic Absorption Spectrometer (Varian, AA 240Z) coupled with a graphite furnace (Varian, GTA120). The emission wavelength was set to 217 nm. For each measurement, 20 µL of sample were injected with 5 µL of a matrix modifier (composed of palladium nitrate and magnesium nitrate hexahydrate). Since DGT deployment was dedicated to legal monitoring of Pb contamination by French Navy, concentrations were determined by the Navy's laboratory (LASEM Toulon). Calculation of DGT-labile Pb concentrations (referred to as Pb_L in the figures) was performed using diffusion coefficients (corrected for temperature average during the deployment period) supplied by DGT-Research company. The standard material used to test AAS recovery was an ICP multi-element standard VI CERTIPUR Certified

Material by MERCK. The recovery was $99 \pm 7.7\%$. It should be underlined that DGT blanks were also analyzed each time and blanks concentrations were subtracted from sample results. Note that Pb concentration in DGT blank was always less than 10% of the measured Pb in samples. All Pb results were above the limit of quantification (LOQ) value (9.6 nM).

The dissolved and total concentrations of Cu and Pb were determined by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). The measurements were carried out using an AutolabIII potentiostat (EcoChemie) equipped with an autosampler. A three-electrode system (663 VA Stand, Metrohm) consisting of Hg working electrode (size 3), Ag/AgCl/3M KCl reference electrode and Pt counter electrode was used for measurements. Deposition potential was -0.8 V during 600 s. The initial and final scanning potential were set to -0.75 to 0.02 V. The peak positions were -0.15 ± 0.03 V and -0.37 ± 0.03 V for Cu and Pb respectively. Automated measurements were controlled by the GPES 4.9 software (EcoChemie). Quantification of the metals concentrations was performed using the standard additions method, automated using syringe burettes (Pump XE 1000, TECAN). Voltammograms were processed (peak height of 2nd derivative as analytical signal characteristic) using ECDSoft software ([Omanović and Branica, 1998](#)). Additional information can be find elsewhere ([Cindrić et al., 2015](#); [Louis et al., 2009](#); [Oursel et al., 2013](#)). All Pb and Cu results were above the limit of detection (LOD) value (0.004 and 0.04 nM, respectively).

IV.1.3.5 *Ultraplankton characterization and enumeration*

Autotrophic prokaryotes (Synechococcus-like SYN) and photosynthetic eukaryotes were characterized and enumerated using a BD Accury™ C6 (BD Biosciences) flow cytometer, as previously described ([Coclet et al., 2018](#); [Marie et al., 2014](#)). The differentiation between pico- and nano-planktonic cells was performed with the help of non-fluorescent size calibration beads (ThermoFisher). One photosynthetic picoeukaryotic groups (PPE) and two photosynthetic nanoeukaryotic groups (PNE) were differentiated. PNE were indexed

according to their autofluorescence into highly red fluorescent photosynthetic nanoeukaryotes (HR PNE) and highly orange fluorescent photosynthetic nanoeukaryotes (HO PNE, corresponding to putative cryptophytes). Free-living heterotrophic prokaryotes (HP) were enumerated after staining with SYBR Green as previously described ([Cabrol et al., 2017](#)).

IV.1.3.6 Statistical analyses

Differences in metals concentrations or in microbial groups' abundances were statistically tested through Kruskal-Wallis tests and Tukey post-hoc comparisons. These analyses were performed by using RStudio (RStudio team, packages stats and PMCMR).

In order to evaluate the links between dissolved and total concentrations of metals, Spearman's correlation analyses were performed using a homemade software named Corrrdata (developed by Dr. Omanović).

IV.1.3.7 Meteorological data

In order to evaluate the potential influence of wind onto Cu and Pb concentration in the Bay, wind characteristics were collected from a nearby weather station (Toulon – La Mitre station, 43.104065 N, 5.931631E). Daily average wind intensity and direction were recovered from Meteo France. More information on the treatment of these data and on the comparison with Cu and Pb data is available in [Supplementary information \(p.152\)](#).

IV.1.4 Results and discussion

IV.1.4.1 Metal concentrations in the Bay during the reference period

A north-south decreasing trend (i.e., IDuS, ODuS, DS, RS) of both total and dissolved metal concentrations was observed in the Bay for the non-dredging period ([Figure IV.1-2](#)), as previously observed either punctually or during a one-month monitoring ([Coclet et al., 2019, 2018](#)). Cu_T and Pb_T as well as Cu_D (dissolved Cu) and Pb_D (dissolved Pb) concentrations were higher in the northern part of the Bay with a 4- or 5-fold increase in ODuS when compared to RS ([Table IV.1-1](#)). It should be underlined that Pb_T increased in a higher extend than Cu_T . The present study clearly demonstrates that this spatial trend of water column contamination remains stable at a pluri-annual time scale ([Figure IV.1-3](#)). For all sampling dates, Pb_D was higher at ODuS than DS, and concentration at RS were always the lowest. Concerning Pb_T , Cu_D and Cu_T this observation was true 20 times out of 21. Moreover, they were always higher in RS when compared to open Mediterranean seawater ([Table IV.1-1](#)). DS presented intermediate concentrations between RS and ODuS ([Table IV.1-1](#)). This spatial trend clearly reflects the anthropization of the northern part of the Bay in which various industrial and harbor sources contributing to the contamination are located ([Coclet et al., 2018; Dang et al., 2015b; Tessier et al., 2011](#)). The difference between DS and ODuS could be linked to their respective hydrodynamics, DS being located in a rather open part whereas ODuS was located at the bottom of a very enclosed dead-end, thus submitted to limited water exchanges. Furthermore, the enclosed dock of ODuS is subjected to high maritime traffic of numerous navy boats, thus potentially exposed to higher contamination by sediment resuspension ([Supplementary information \(p.153\)](#)). Similar concentration gradients were observed in other studies of semi-enclosed Bays and were explained by combinations of point contaminant sources, the hydrodynamics of the zone, diffusive fluxes from sediment, as well as sediment

resuspension events (*Cindrić et al., 2015; Lares et al., 2009; Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1996*).

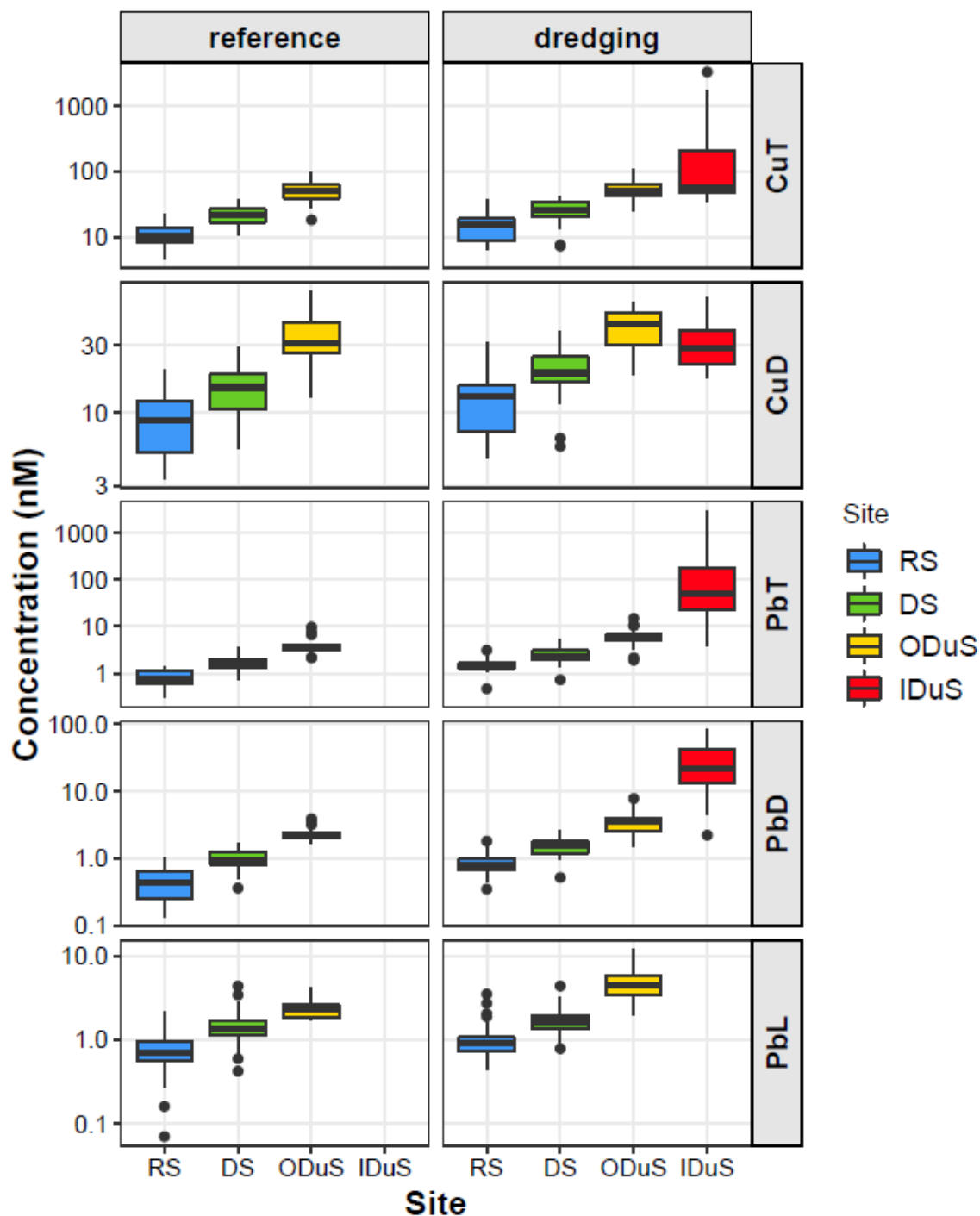


Figure IV.1-2 : Spatial variations of Cu and Pb concentrations (nM) during the two define periods (during the reference and the dredging periods). PbL stands for DGT-labile Pb in the manuscript. No data were collected for Pb DGT-labile fraction at IDuS because no DGT could be deployed at this site. Note that concentration scale is given in log-units. On the boxplots, the boxes represent the first (Q1) and third (Q3) quartiles, the band inside the boxes represent the median values. The whiskers represent the minimum and the maximum values whereas closed circles represent outliers.

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES
LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

Table IV.1-1 : Ranges and average values of dissolved and total Cu and Pb concentrations (in nM) at the three sites monitored apart from the dredging period.

Element	Site	Min	Average	Max
Cu _D	RS	3.40	9.35 (a)	19.97
	DS	5.50	15.33 (b)	28.88
	ODuS	12.93	36.20 (c)	73.16
Cu _T	RS	4.52	11.57 (a)	22.16
	DS	10.43	22.58 (b)	37.83
	ODuS	18.11	51.83 (c)	95.14
Pb _D	RS	0.13	0.48 (a)	1.05
	DS	0.36	0.98 (b)	1.66
	ODuS	1.65	2.37 (c)	3.90
Pb _T	RS	0.30	0.82 (a)	1.42
	DS	0.75	1.83 (b)	3.70
	ODuS	2.15	4.27 (c)	9.74
Pb _L	RS	0.12	0.77 (a)	1.71
	DrS	0.65	1.44 (b)	3.47
	ODuS	2.22	2.75 (c)	3.98

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

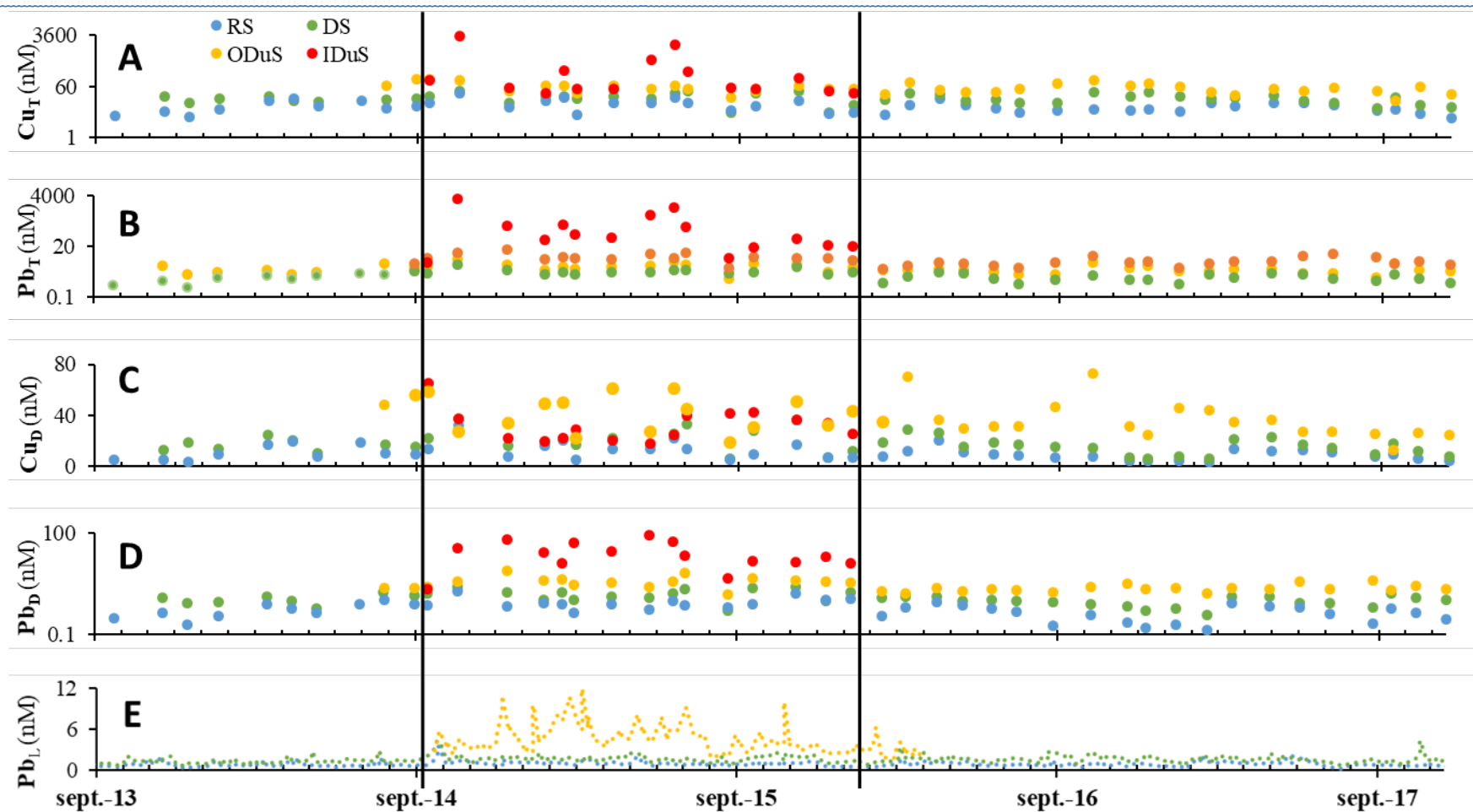


Figure IV.1-3 : Spatial and temporal variation of Cu_T (A), Pb_T (B), Cu_D (C), Pb_D (D) and Pb_L (E). Pb_L stands for DGT-labile Pb in the manuscript. No data were collected for Pb DGT-labile fraction at IDuS because no DGT could be deployed at this site. Note that Cu_T, Pb_T and Pb_D concentrations scale is given in log-units. The period between the two black lines represent the dredging period.

In the studied area, the proportion of Pb_D in the water column was steady ($56 \pm 3\%$ on average), demonstrating the absence of any spatial trend in Pb partitioning between the dissolved and particulate phases. On the contrary, Cu_D proportion exhibited variations among sites and was lower in the northern part (68% at DS and 70% at ODuS) compared to RS (81%). Dissolved concentrations for both metals were within the range found for anthropized costal zones (*Cindrić et al., 2015; Oursel et al., 2014a, 2013*). Furthermore, Cu_D/Pb_D ratio was higher at RS (20) compared to DS and ODuS (respectively 16 and 15). Cu_T/Pb_T ratio was also higher at RS (14) than in DS and ODuS (12). Due to the higher Pb_T increase (as quoted before), this ratio decrease tends to point out sediment as the main source of Pb contamination at every sites, resulting in a different contamination level of the water due to different sediment contamination levels (*Tessier et al., 2011*) and/or sediment grain size distribution (*Wafo et al., 2016*) which impacts resuspension. The contribution of a higher maritime traffic in the northern part of Small Bay to the frequency of sediment resuspension remains to be determined. Furthermore, a probable higher dilution of resuspended sediment and diffusive flux can be hypothesized in RS compared to DS and in DS compared to ODuS according to hydrodynamics, ODuS being very enclosed and RS being close to the main connection between Small Bay and Large Bay.

As observed for Pb_D and Pb_T concentrations, DGT-labile Pb concentrations showed a decreasing trend from ODuS towards RS (*Figure IV.1-2*). DGT-labile Pb concentration is considered as the potentially bioavailable fraction. This relation is supported by a few studies which found out that the accumulated metal (including Pb) in biota are better correlated with DGT-labile fraction than with dissolved fraction (*Kim et al., 2016*).

The main benefit of using DGT passive samplers is to provide continuous and time integrated level of metals concentration over the deployment period. No correlation was found between DGT-labile Pb and Pb_D (Spearman's correlation test, $p > 0.05$) in each single site,

whereas DGT-labile Pb and Pb_D were correlated when all sites were considered together (Spearman's correlation test, $\rho = 0.565$, $p < 0.05$). Moreover, the concentration of DGT-labile Pb for some periods was higher than the corresponding Pb_D concentration. Taken together, these observations demonstrate that monthly discrete sampling was too occasional compared to one-week-long DGT deployments and not adequate to represent the DGT-deployment period. Such discrepancy was already observed for other dynamic systems (*Cindrić et al., 2017*). It suggests a strong short-term variability of Pb concentration within the Bay, which is also obvious on temporal profiles of DGT-labile Pb concentrations (*Figure IV.1-3*). Considering that one of the main Pb sources for the water column in the Bay appears to be sediment resuspension (*Dang et al., 2015b*), this high short-term variability could reflect the very punctual character of sediment resuspension (in both space and time). No link between Pb concentration increases and meteorological features could be highlighted during this monitoring (*Supplementary information (p.152)*) and the influence of river inputs can be neglected according to previous studies and very low discharge (*Nicolau et al., 2012*). As a result, it could be hypothesized that Pb contamination events of the water column by sediment resuspension occurs along with human activities rather than natural climatic events in Toulon Bay, even in the absence of any dredging operation. Further work is needed to identify which activity could be responsible. The link with the gathering of most of the maritime traffic in the northern part of the Bay should be investigated in priority.

IV.1.4.2 *Distribution and structure of ultraplankton during the reference period*

The abundance of heterotrophic prokaryotes (HP) ranged between 0.9×10^5 and 2.1×10^6 cells.mL⁻¹. These abundances are in the classical range generally observed for coastal

Mediterranean sites (*Gregori et al., 2001; Šantić et al., 2012; Suffridge et al., 2018*) and of previous observations in Toulon Bay (*Coclet et al., 2019*). Neither a clear seasonal trend nor a temporally stable difference between sites as demonstrated for metals could be observed. Indeed, although HP abundance was sometimes enriched in the northern enclosed area when compared to the southern site as previously observed during a short-term monitoring (*Coclet et al., 2019*) where similar HP abundances were also regularly observed at all sites during our longer term monitoring. As a consequence, the average HP abundance was not statistically different between sites (Kruskal-Wallis tests, $p > 0.05$, *Figure IV.1-4*). Since this situation is quite different from the metals' contamination spatial trend, which was observed at almost all the sampling dates, the metals' contamination trend can clearly not be the main driver of HP abundance dynamics in Toulon Bay. Longer-term temporal processes such as seasonal variations in water-temperature (*Fuhrman et al., 2008; Gilbert et al., 2012*), resource availability (*Chow et al., 2013; Gilbert et al., 2012*) or biotic interactions related to the structure of both phytoplanktonic and zooplanktonic communities (*Gilbert et al., 2012; Goni-Urriza et al., 2018*) could represent more important drivers of HP abundance in Toulon Bay.

Similarly, range of ultraphytoplanktonic community's abundance (4.5×10^3 to 6.8×10^4 cell.mL⁻¹) was similar to other observations reported for Mediterranean coastal sites (*Gregori et al., 2001; Thyssen et al., 2014*) or previously in Toulon Bay (*Coclet et al., 2018*) and did not show any clear temporal or spatial trend. When considering the different phytoplanktonic subgroups, SYN (Synechococcus-like) and PPE (picoeukaryotes-like) were the most abundant, representing at least 70% of the community in 95% samples. SYN abundance demonstrated a decreasing trend towards the northern enclosed ODuS whereas PPE abundance appeared stable across sites (*Figure IV.1-4*). As a consequence, a notable community structure shift was observed from a SYN-dominated (49.1% on average)

ultraphytoplanktonic community in RS to a PPE-dominated (56.3% on average) community in ODuS. The proportion of these two most abundant ultraphytoplanktonic groups was highly variable through time. However, the proportion of SYN was higher in RS than in ODuS for 13 of the 16 sampling dates. Similarly, the proportion of PPE was lower in RS than in ODuS for 75% sampling dates. Concerning nanophytoplanktonic groups, HR PNE (highly red fluorescent photosynthetic nanoeukaryotes) represented on average 10% of the community's abundance and appeared to be slightly more abundant in ODuS than in RS. Finally, HO PNE (highly orange fluorescent photosynthetic nanoeukaryotes) was the least abundant group (6% on average) and displayed no spatial trend. The spatial differences mainly driven by picophytoplanktonic groups are in agreement with previous observations in Toulon Bay either at high-spatial but low-temporal frequency (*Coclet et al., 2018*) or low-spatial and similar temporal frequency (*Delpy et al., 2018*).

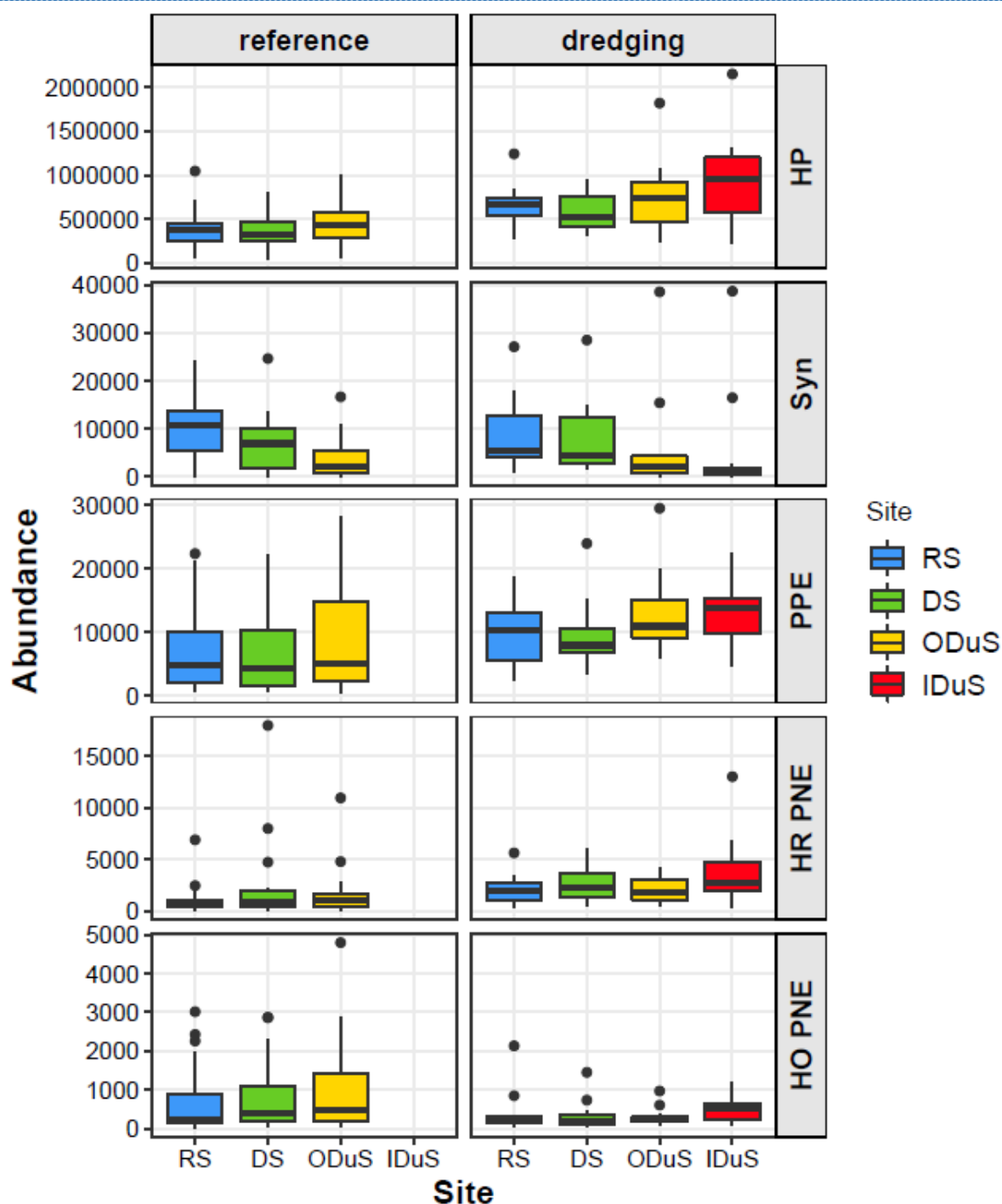


Figure IV.1-4 : Spatial variations of microbial groups' abundance (cell.mL⁻¹) during the two define periods (during the reference and the dredging periods). SYN: Synechococcus-like cells, PPE: Photosynthetic picoeukaryotes-like cells. On the boxplots, the boxes represent the first (Q1) and third (Q3) quartiles, the band inside the boxes represent the median values. The whiskers represent the minimum and the maximum values whereas closed circles represent outliers.

IV.1.4.3 Dredging significantly affected Cu and Pb contamination in the
water column at large spatial scale

The spatial trend of Cu and Pb concentrations during the dredging period was similar to the one observed during the reference period (*Figure IV.1-2*). A significant increase in Pb_T, Pb_D and DGT-labile Pb concentrations between the dredging period and the reference period was observed in all sites (Kruskal-Wallis tests, $p < 0.05$). RS site was subjected to the highest relative increases in Pb concentrations (*Table IV.1-2*). Van den Berg et al. (2001) and Slotton and Reuter (1995) showed that there was no increased Pb_D during their monitoring of a dredging activity, hypothesizing a relatively slow oxidation of metal sulfides and a fast re-oxidation of Mn and Fe which precipitate Cu and Pb under oxy-hydroxides particulate forms. Based on their hypothesis, during this present monitoring it could be assumed that metal sulfides undergone a fast oxidation which was not counterbalanced by Mn and Fe re-oxidation or that the amount of oxy-hydroxides formed were not sufficient to precipitate all the remobilized Pb. Contribution of the organic matter on this remobilization remains to be determined.

When comparing the dredging period to the reference period, the increase in Pb_D and Pb_T concentrations ranged between 0.2 and 2.28 nM for RS, DS and ODuS (*Table IV.1-2*). During the dredging period, the increases in Pb concentrations between ODuS and IDuS were far higher, with around 26 nM for Pb_D and around 356 nM for Pb_T. Since an increase of Pb concentrations between the dredging and the reference period was observed, along with an increase in Pb concentrations between IDuS and ODuS, it can be concluded that sediment resuspension by the dredging operation increased water column Pb contamination at the scale of the whole studied area. The dispersion of remobilized Pb appeared nevertheless strongly limited by the use of the geotextile bag. This is in agreement with the hypothesis of sediment

resuspension as the major source of Pb contamination in the water column of Toulon Bay previously proposed by Dang et al. (2015).

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES
LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

Table IV.1-2 : The ranges and average values of dissolved and total Cu and Pb concentrations (in nM) at the four sites monitored during the dredging period. Values in parentheses correspond to percentage and absolute (in nM) concentrations' increase compared to the reference period. Note that for IDuS no DGT were deployed. The stars () mean that there is a significant difference between the reference and the dredging period. ND stands for non-determined.*

Element	Site	Min	Average	Max
Cu _D	RS	4.78	12.74 (36%; 3.39)	31.98
	DS	5.75	20.72 (35%; 5.39)	37.52
	ODuS	18.63	41.17 (14%; 4.97)	60.70
	IDuS	17.63	31.84	65.60
Cu _T	RS	6.24	15.25 (32%; 3.68)	36.24
	DS	7.19	25.23 (12%; 2.65)	41.54
	ODuS	25.54	59.34 (14%; 7.51)	109.85
	IDuS	34.01	440.00	3362.34
Pb _D	RS	0.35	0.86 (80%; 0.38) *	1.81
	DS	0.52	1.58 (61%; 0.6) *	2.60
	ODuS	1.49	3.66 (54%; 1.29) *	7.79
	IDuS	2.22	29.32	81.31
Pb _T	RS	0.47	1.49 (82%; 0.67) *	3.12
	DS	0.73	2.59 (42%; 0.76) *	5.38
	ODuS	1.91	6.55 (53%; 2.28) *	14.86
	IDuS	3.99	362.39	2978.76
Pb _L	RS	0.45	0.97 (26%; 0.20) *	3.09
	DS	0.79	1.65 (15%; 0.21) *	3.09
	ODuS	2.00	4.63 (68%; 1.88) *	10.45
	IDuS	ND	ND	ND

Pb_D fraction was globally homogeneous during the dredging period in RS, DS and ODuS ($58 \pm 3\%$ on average). It was the same to that determined during the reference period ($56 \pm 3\%$ on average). However, at IDuS, Pb_D percentage dropped down to 8.1%. This could be explained by a far higher particles concentration inside the dumping site, for which Pb is known to have a high affinity. Moreover, the increase in Pb_D concentrations in ODuS and at the other sites suggests a Pb_D export outside of the geotextile bag. This export at rather long distance is not surprising, considering the main hydrological features of the Bay as previously detailed, RS being localized on the main water exchange area with the open coastal part (*Dufresne et al., 2018*).

No significant difference in Cu_T and Cu_D concentrations was observed between the dredging and the reference period in all sites (Kruskal-Wallis tests, $p > 0.05$) (*Table IV.1-2*). Cu_T concentrations appeared slightly higher and highly variable in IDuS compared to ODuS during the dredging period. Taken altogether, these observations indicate that sediment resuspension can be a source of Cu contamination in Toulon Bay water column, but this contamination is lower than that of Pb and the used geotextile bag seems efficient in limiting the dispersion of Cu remobilized during the dredging operation. As observed for Pb, Cu_D fraction was globally homogeneous in RS, DS and ODuS ($77 \pm 6\%$) during the dredging period and close to that determined during the reference period (around 70%). However, at IDuS, the percentage of Cu_D dropped down to 7.2% but no significant correlation could be observed between Cu_D and Cu_T. On the contrary, Cu_D was quite well correlated to Cu_T at all other sites (0.961, 0.939 and 0.718 at RS, DS and ODuS respectively) during both reference and dredging periods. At last, Cu_D decreased in IDuS compared to ODuS during the dredging, whereas Cu_T increased (*Figure IV.1-2* and *Table IV.1-2*). This might correspond to very important quantities of suspended matter at IDuS site but, contrarily to what was observed for Pb, no export of Cu_D outside of the geotextile bag could be detected. This could be explained by Cu

higher affinity (compared to Pb) to organic ligands, which could have trapped Cu in IDuS because of more numerous organic active sites for Cu surface complexation/adsorption.

Cu_D/Pb_D was higher at RS (15) than in DS (13) and ODuS (11) (*Table IV.1-2*). Contrarily, Cu_T/Pb_T was homogeneous at RS, DS and ODuS (10 ± 0.5) and lower compared to the reference period. These ratios were lower during the dredging period compared to the reference period due to higher Pb concentrations during the dredging period. This observation confirms the different impacts of sediment resuspension on Cu and Pb contamination of the water column, in both the dissolved and particulate phases.

In spite of homogeneous Cu_T/Pb_T , Cu_T and Pb_T were spatially highly variable during the investigated period. It could increase up to 90-fold for Cu and to 1,600-fold for Pb between RS and IDuS (*Figure IV.1-3*). Although suspended matter was not evaluated, such increase was likely to be due to the increase of suspended sediment particles since the difference between IDuS and ODuS in average reached a 7.5 factor for Cu and a 55 factor for Pb, respectively, although the two sites were only separated by a few meters and a geotextile bag. In plus of being spatially variable during this period, Cu_T , Pb_T and Pb_D concentrations were highly variable in time (*Figure IV.1-3*). As an example, for the most extreme variations at IDuS, Cu_T , Pb_D or Pb_T could increase by a 35-fold, 16-fold or even 645-fold between two consecutive samplings, respectively. These increases could sometimes be synchronized at all sites, suggesting possible short-term water exchange between sites through hydrodynamics. However, those synchronized periods were quite rare, suggesting the predominance of local impact in the short-term. The significant increase of all Pb concentrations during the dredging period nonetheless suggests a cumulative effect of the dredging operation in the long-term. It should be noticed that there were more strong wind events during the dredging period (around 7 by month in average) than during the reference period (around 3 by months in average) (*Supplementary information (p.152)*). Nevertheless, no co-variation was found

between wind direction or intensity and Cu or Pb concentration, suggesting that the wind was not responsible for the high variability of those concentrations in the Bay during the dredging period and emphasize the influence of the dredging onto the water column contamination.

Thus, although precautions were taken to limit contaminated particles dispersion at a large scale, the underwater storage of dredged sediment in a permeable compartment still lead to a significant environmental impact, especially since DGT-labile Pb, and thus potentially bioavailable Pb, was released in the water column.

IV.1.4.4 Dredging accentuated the spatial trends of ultraplankton structure

The highest HP abundances observed during the whole monitoring were recorded within the geotextile bag, at IDuS. Moreover, at all sites, a slight but significant HP enrichment (Kruskal-Wallis tests, $p < 0.05$) was recorded during the dredging period when compared to the reference period ([Figure IV.1-4](#)). HP enrichment was previously observed along with sediment resuspension in experimental conditions ([Goni-Urriza et al., 2018](#)). Yet, the present work transposes this observation in situ and demonstrates that although precautions were taken, the dredging methodology used was not enough to avoid impact on the biota.

Regarding the ultraphytoplanktonic community, no significant difference in total abundance was observed and none of the four considered subgroups demonstrated noticeable variation during the dredging (Kruskal-Wallis tests, $p > 0.05$). At IDuS, while the mean total abundance was not different from the other sites (Kruskal-Wallis tests, $p > 0.05$), PPE abundance was on average the highest among all sites whereas SYN abundance was on average the lowest ([Figure IV.1-4](#)). As a consequence, the shift in biological structure observed from RS to ODuS during the reference period was still observed during the dredging and even accentuated within the geotextile bag where the highest proportion of PPE was observed 65%

of the sampling dates. This suggests that sediment resuspension and particles concentration in IDuS accentuated the structure shift from the reference situation in RS. Coclet et al. (2018) demonstrated by experimental approaches that such structure shift could be linked to metals' contamination as well as to sediment resuspension. While metals' addition led to a strong decay of the ultraphytoplanktonic community, exposition to sediment elutriate temporally promoted phytoplanktonic growth (Coclet et al., 2018). Lafabrie et al. (2013) also reported similar temporal stimulation of pico and nanoeukaryotic phytoplanktonic groups by sediment resuspension. Hence, the spatial community structure shift observed during this long-term study in the shallow and enclosed Toulon Bay could well be linked to sediment resuspension by different human activities.

Although not determined in this study, the ultraphytoplanktonic biovolume must have been higher in the northern enclosed area and especially within the geotextile bag since the dominance of smaller SYN cells ($\leq 1\mu\text{m}$) was replaced by the dominance of larger PPE cells ($\geq 2,5\ \mu\text{m}$ during this monitoring) without any variation in total cells' number. As a consequence, higher primary production could explain the larger abundances of HP, which are known to strongly rely on phytoplanktonic resources in the marine environment (Buchan et al., 2014; Luria et al., 2017; Williams et al., 2013). The role of sediment resuspension in providing organic resources for the HP community cannot be excluded since sediment resuspension can release significant organic carbon amounts (Guigue et al., 2017), fueling HP growth at short time scales (Goni-Urriza et al., 2018). Moreover, the mixotrophic potential of PPE (Hartmann et al., 2013) could also contribute to their success in case of sediment-resuspension-related HP growth, like the one observed in the present study. The respective influences of phytoplanktonic structure shifts and organic carbon release by sediment resuspension requires further investigation to assess a potential trophic alteration of the

planktonic food web by dredging activities, as observed in other coastal contexts (*Jonsson et al., 2017*).

IV.1.5 Conclusion

The long-term monitoring during the reference period emphasized the consistency of the previously-observed spatial gradient of metals' contamination in Toulon Bay. Moreover, although investigated here on a smaller area, the dominance of PPE over SYN in ultraphytoplanktonic community of the most contaminated sites also appeared recurrent in the long term. Temporal ultraphytoplankton and HP abundance dynamics however appeared to be driven by other parameters than metals' contamination.

During a rather long dredging operation, the use of a combination of sediment aspiration and immersion of dredged material underwater in a geotextile bag appeared efficient in preventing dumped sediment dispersion and water column contamination by contaminated particles at a large spatial scale. However, in spite of the use of this protocol, statistically significant increases in Pb concentrations and lability were observed at large spatial scale (several km away from the dredging and dumping sites) during the dredging operation under the probable influence of hydrodynamics in the area. Impacts on the biota of the dredging operation consisted in stimulating HP abundance through ecological processes that remain to determine.

In the dumping site created for this dredging operation, the highest metals concentrations, HP abundances and PPE proportion were observed thus appearing to extend the limit of both chemical and biological spatial trends observed during the reference period. Taken together, these observations point towards a strong potential influence of sediment resuspension in the ecological functioning of the highly anthropized Toulon Bay.

The simultaneous characterization of energetic (light, O₂) and nutritive (inorganic and organic nutrients) resources as well as a better characterization of the speciation of Pb controlling its lability represent further direction to better evaluate the ecological processes

underlying these observations. Moreover, evaluating the quantity, mineralogy, grain size distribution and contamination of particles along with physico-chemical characteristics of the water (redox potential, pH and oxygen availability) at a higher temporal resolution are needed for a better understanding of the processes leading to metals' remobilization.

This present study clearly points out the necessity to take precautions during dredging activities in order to minimize the contamination in the dissolved fraction which is often disregarded. Indeed, the impact in the particulate phase seemed to have been under control, nevertheless, the dissolved phase was impacted by export of contaminant through the geotextile bag. Therefore, techniques to reduce the impact of harbors activities onto the environment need to be improved.

IV.1.6 Supplementary information

IV.1.6.1 Supplementary information 1

Table SI. 1 : Sampling effort and related analyses. NA stands for non-applicable.

Analysis	Sampling period				Number of sampling dates	Number of analyses	Number of replicates
	RS	DS	ODuS	IDuS			
Voltammetry	sept.13 - nov.17	sept.13 - nov.17	aug.14 - nov.17	sept.14 - janv.16	45	280	1
AAS (DGT)	sept.13 - nov.17	sept.13 - nov.17	sept.14 - apr.17	NA	231	523	3
Cytometry	janv.15 - nov.17	janv.15 - nov.17	janv.15 - nov.17	janv.15 - janv.16	32	108	1

IV.1.6.2 Supplementary information 2

During this survey, meteorological data concerning wind strength and intensity (*Figure SI. 2*) was daily recorded by the meteorological station of Meteo France located in Toulon (Toulon – La Mitre station, 43.10 N, 5.93E).

During the reference period, there were 345 days of strong wind in the bay (corresponding to a wind speed higher than 5 m.s⁻¹), over the 1064 days (i.e. 32% of windy days). During the dredging period, there were 129 days of strong wind over 487 days (i.e. 26% of windy days). Moreover, when considering wind events rather than windy days (e.g. one wind event could last several consecutive days), there frequency appeared higher in the dredging period (7/month in average) than in the reference period (3/month in average).

In order to evaluate more specifically a potential influence of strong wind events onto Cu and Pb concentrations in the bay through sediment resuspension, a focus on the 2 days (*Figure SI. 3*) and then on the 3 days (data not shown) preceding each water sampling date was performed by comparing visually changes of wind characteristics (strength and direction)

with Cu and Pb concentrations' changes in all fractions. No-covariation was found between wind direction or intensity and Cu or Pb concentration.

Taken all together, these results suggest that the wind was responsible for neither the main temporal variations in Pb and Cu concentrations in the bay, nor the significant increases recorded during dredging period.

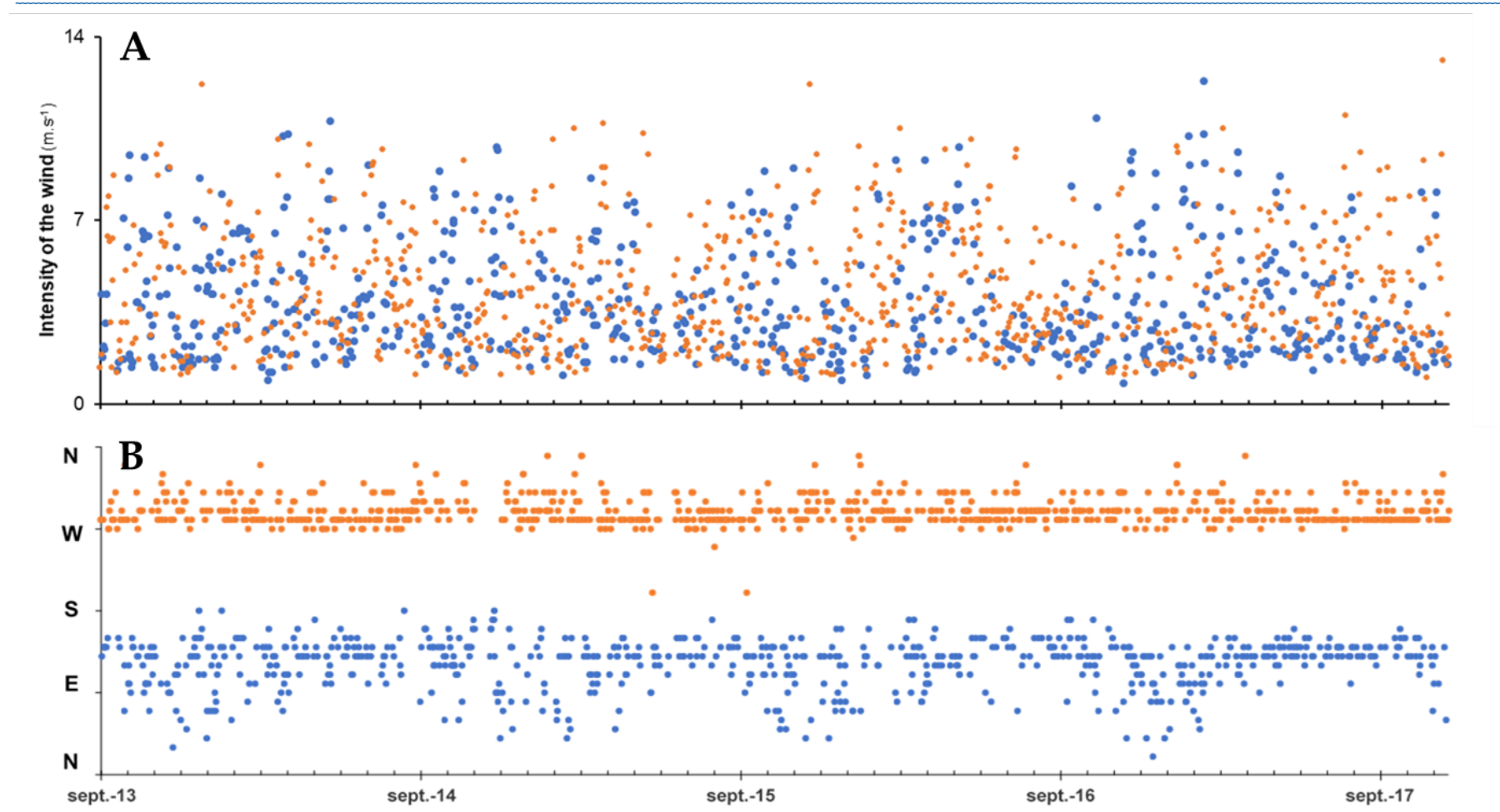


Figure SI. 2 : Average daily wind intensity (A) and direction (B) recorded at the station La Mitre in Toulon Bay. Orange dots represent data with a Mistral wind whereas blue ones represent an East wind. Data provided by Meteo France.

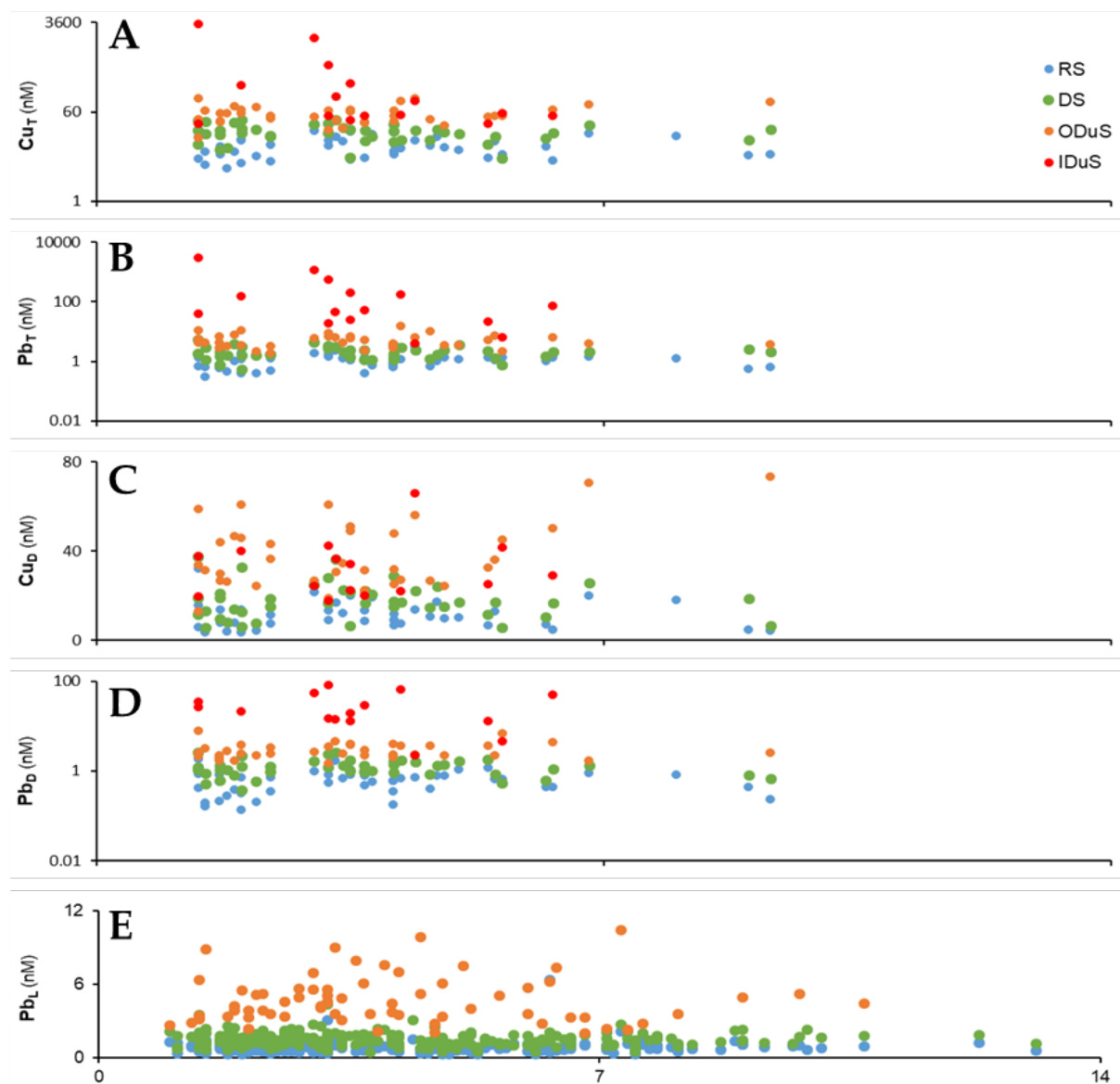


Figure SI. 3 : Variation of Cu_T (A), Pb_T (B), Cu_D (C), Pb_D (D) and DGT-labile Pb (E) as a function of the average wind intensity recorded two days before sampling. that Cu_T, Pb_T and Pb_D concentrations scale is given in log-units.

IV.1.6.3 Supplementary information 3

During this survey, the turbidity data could not be collected. Nevertheless, in order to support the hypothesis of a greater sediment resuspension and accumulation of suspended particles at ODuS compared to DS, a transect of turbidity vertical profiles was performed between those two sites after the end of the survey in November 2017. No dredging was going on at this date, which can thus be assimilated to the reference period. Turbidity was evaluated using a multi-parameter probe (Hydrolab MS5, OTT) at ODuS, at the Entrance of the Dock (ED) in which ODuS was located, at the Entrance of the Channel (EC) linking this harbor area to the main water body of the small bay and at DS (*Figure SI. 4*).

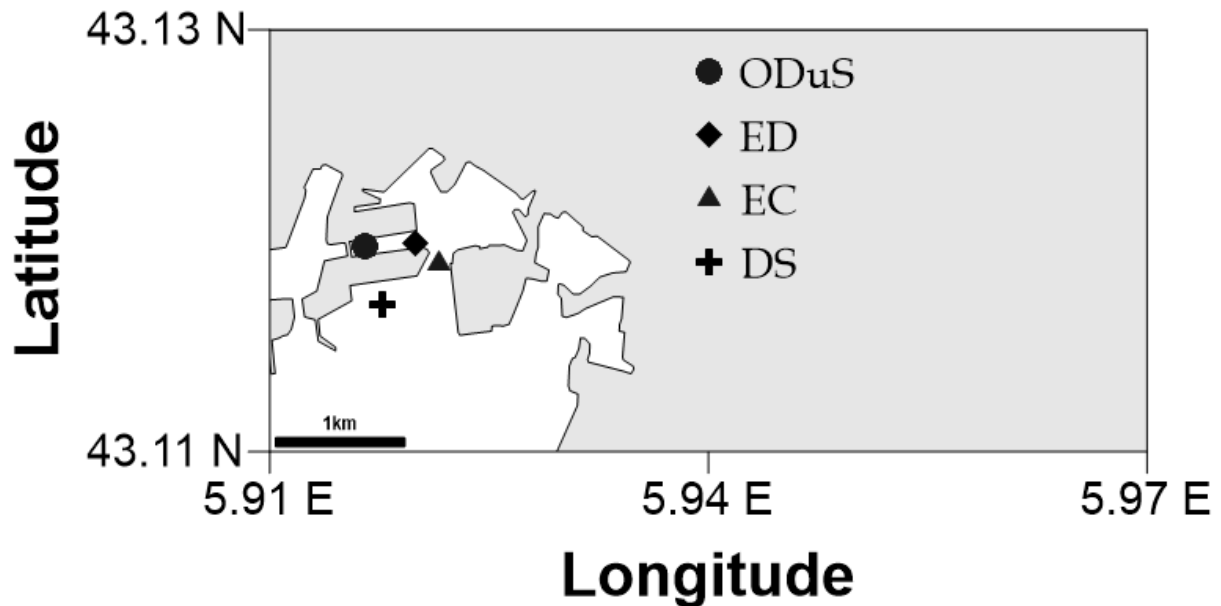


Figure SI. 4 : Location of the turbidity monitoring sites. Measurement sites are represented with the following marking, cross: dredging site (DS), closed triangle: entrance of the channel linking (EC), closed diamond: entrance of the dock (ED), closed circle: outside the dumping site (ODuS). ED is 300m and 200m away from ODuS and ECL, respectively. DS is 400m away from EC. The depth of ODuS and EC was close to 14m, when ED and ODuS were 10m and 7m deep, respectively.

Collected data showed a gradual increase of turbidity from DS to ODuS. This transect clearly highlighted an accumulation of MES at ODuS compared to DS (*Figure SI. 5*), which reflect both the higher boats' traffic in ODuS and its lower exposition to water currents.

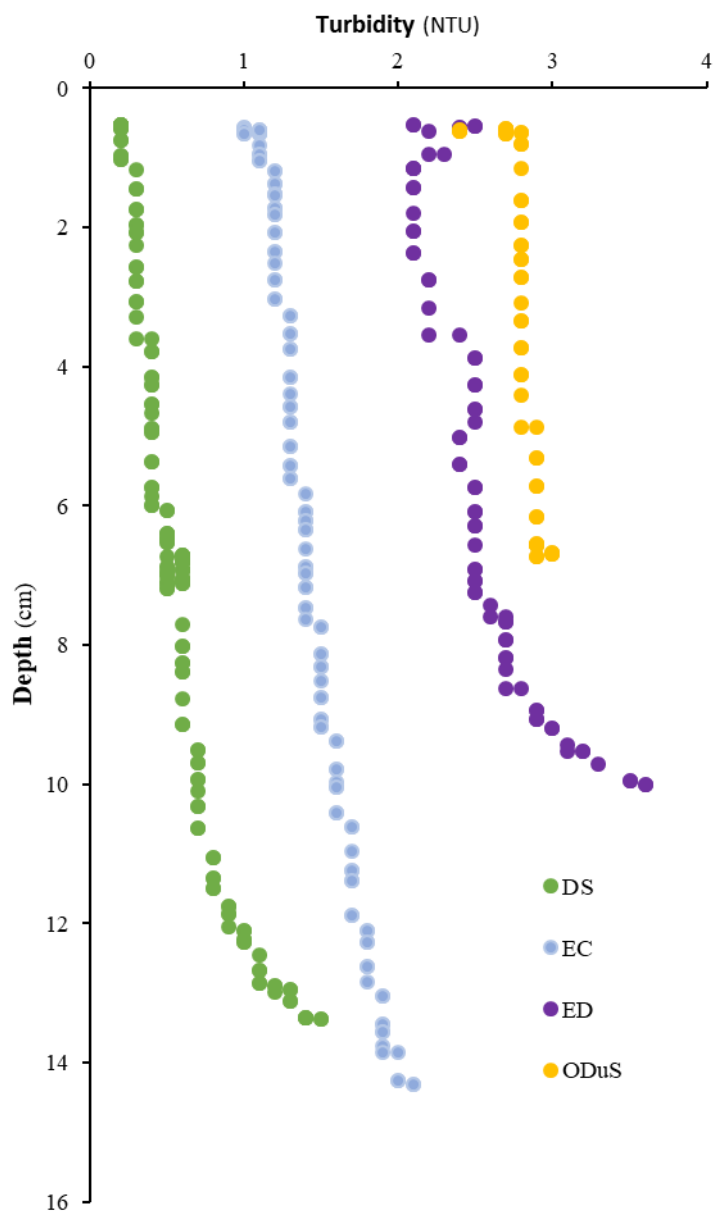


Figure SI. 5 : Turbidity variation between the studied sites.

IV.2 *Des observations de terrain à la compréhension des mécanismes*

La première partie de ce chapitre a permis de montrer l'impact, à courte et longue distance, d'une opération de dragage, et notamment du stockage de sédiment en mer. En effet, les concentrations en Pb totales, dissoutes et DGT-labile ont significativement augmenté durant la période de dragage en comparaison avec la période de référence dans les quatre sites étudiés. Toutefois, les concentrations en Cu totales et dissoutes n'ont pas significativement varié entre les deux périodes. Afin de mieux comprendre les dynamiques contrastées des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiment contaminé, des expérimentations en laboratoire ont été effectuées. Les résultats obtenus seront développés dans la seconde partie de ce chapitre qui est présenté sous la forme d'un article en préparation.

IV.3 *Dynamics of Cu, Cd, Pb, Mn and Fe remobilization from contaminated*

sediments: effects of chemically-contrasted sediments and seawater

Nicolas Layglon^{1*}, Véronique Lenoble¹, Longo Louis¹, Sébastien D'Onofrio¹, Benjamin
Misson¹, Stéphane Mounier¹, Dario Omanović², Cédric Garnier¹

¹Université de Toulon, Aix Marseille Université, CNRS/INSU, IRD, MIO UM 110,
Mediterranean Institute of Oceanography, La Garde, France

²Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002
Zagreb, Croatia

* Corresponding author: nicolas.layglon@univ-tln.fr

IV.3.1 Abstract

Seawater and sediment from three different Mediterranean harbors were used in laboratory resuspension experiments to provide an overview of the variability of trace metals remobilization. Dissolved concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn and Pb were monitored to assess the release or removal by particles, covering from 5 min to 2 weeks of mixing. The dynamics of Cu, Cd and Pb transfers were not affected by any of the sediment and water quality contrasts while Mn and Fe dynamics differed in the three experiments. For all studied metals, the amplitude of transfers was specific to each experiment. This study provides both potentially generalizable dynamics and evidences of previously understudied drivers that, if taken into consideration, could help in predicting human impact in harbors.

Keywords

Trace metals transfers; Solid-liquid partitioning; Sediment resuspension; Mediterranean Sea;

IV.3.2 Introduction

Coastal marine sediments represent a sink of deposited material in seawater. Indeed, sediments receive natural and man-made particles from three main sources: atmospheric deposits, continent leaching or erosion and direct emission or production in the coastal seawater (*Chien et al., 2019; Kravchishina et al., 2015; Oursel et al., 2013*). These particles are often enriched in metals (*Callender, 2003*) and lead to an accumulation of metals in the sediment.

However, the sediment only represents a transient sink for trace elements. Indeed, because of the early diagenesis taking place in superficial sediment, trace elements can diffuse from pore water and contaminate the water column (*Dang et al., 2014a, b; Jørgensen, 2006, Rigaud et al., 2013; Robert et al., 2004; Scholz and Neumann, 2007*). The diffusive flux of trace metals depends on their sensitivity towards the transformations of their carrier phases. The reduction of Mn and Fe oxides feeds the diffusion of trace elements (*Dang et al., 2014b; Rigaud et al., 2013; Robert et al., 2004*) whereas the reduction of sulfates to sulfide attenuate their diffusion towards the water column (*Scholz and Neumann, 2007*). Such natural processes lead to continuous trace metal transfers at the sediment-water interface, over large areas with a slight increase in the resulting concentration in the water column (*Rigaud et al., 2013*).

On the contrary, the resuspension of sediment is a transient event, but allows higher trace metals transfer at local scale. Tides, waves and currents are natural events that lead to sediment resuspension. Such events are generally of low energy, and therefore resuspend low quantity of surface sediment per unit of area (usually less than 1 g.L⁻¹) (*Cooper et al., 2016; Rollnic et al., 2018*). In contrast, anthropogenic events, such as dredging activities or maritime traffic, impact a thicker layer of sediment (several centimetres to a few meters), but over smaller areas (inner harbour areas or new construction zones) and for shorter periods (a few minutes to a few days with a discontinuous rhythm). Thus, the increase in suspended

particulate matter (SPM) content can easily exceed several hundred mg.L⁻¹, sometimes reaching several tens of g.L⁻¹ (*Fettweis et al., 2016; Jafar-Sidik et al., 2017; Jones et al., 2015*). The quantity of resuspended trace metals therefore depends on the intensity of the resuspension event as well as on the metal load of the sediment (*Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018*).

Once sediment particles are resuspended, the different species of metals and/or their carrier phases experience different transfers between the dissolved and particulate phases. Such transfers are supposed to be controlled by the thermodynamic and kinetic of adsorption processes, of the oxidation of substances originating from the reduced sediment and of the alteration of the particulate organic matter (*Ciffroy et al., 2019; Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018*). However, the literature documenting such transfers is scarce, and the corresponding studies propose models of trace metals behavior developed either from a single sediment or few sediments originating from the same geographical location. The confrontation of such models to diverse marine sedimentary characteristics, especially under different harbor influences, appears necessary to draw common and generalizable conclusions.

The aim of this study was to investigate the effects of the initial characteristics of sediment and seawater on (1) the dynamics and (2) the amplitude of dissolved trace metals transfers during sediment resuspension. For that purpose, we performed lab experiments with water and sediments collected in three different Mediterranean harbors. Sediments were contrasted in terms of metals content, metals distribution onto carrier phases and particulate organic matter content. In addition, the three sampled seawater appeared contrasted in terms of initial pH and Eh values as well as dissolved metals concentration. The purpose of the paper is to define the elements whose dynamic of remobilization is common to a variety of sediment or on the contrary to define the elements those whose dynamic of remobilization depends on the site studied

IV.3.3 Experimental

IV.3.3.1 Studied areas and sampling

The first studied harbor, La Spezia, is located in the Liguria region in Italy, in the center of a coastal arc between Genoa and Livorno. This harbor is located in a marine bay of 1.5 km² protected by an outer dike of about 2.2 km. Two kinds of potential anthropogenic influences are located within the bay, the different harbors (naval, civil and commercial) and the aquaculture fields. For the purpose of this work, a sediment core and seawater were sampled in the commercial harbor (coordinates 44.10482 N, 9.84737 E) in November 2017. It should be noted that the sampled sediment was reshuffled two years earlier, after a dredging operation. The second studied site, Olbia, is located in North-East of Sardinia. This harbor is located within a natural bay of 6.25 km² in which civil harbors, cruise terminals as well as mussel farms represented potential contaminants sources. One sediment core and seawater were sampled in the aquaculture area (coordinates 40.92944 N, 9.52812 E) in June 2018. The last harbor, Toulon, is located in North-Western Mediterranean Sea and South-East of France. The marine bay represents an area of 9.8 km² and is protected from the open sea by a 1.4 km long dike. Naval, commercial and civil harbors are also present in this bay, as well as an aquaculture field, which can represent other potential sources of contamination. One sediment core and seawater were sampled in the naval harbor (coordinates 43.11454 N, 5.88542 E), in January 2019.

All sampling, conditioning and storing materials (sampling devices, bottles, filters and syringes) were previously acid-cleaned (10% v/v HCl, pro analysis, Fisher Scientific) and fully rinsed with Milli-Q water (18.2 MΩ, Millipore) in the laboratory to avoid contamination.

At each sampling site, 25 L of surface seawater (0.5 m) were collected using a 4.2 L horizontal van Dorn type water sampler (Wildco, model Beta). On field, the water sampler was rinsed three times with the ambient seawater before the sample was taken. The sampled

seawater was stored in a 25 L precleaned HDPE bottle. This seawater was further used for the resuspension experiments.

The sediment core, sampled with an interface corer (Uwitec) equipped with PVC® tubes of 90 mm in diameter, was sliced every 5 cm up to - 30 cm under inert N₂ atmosphere. Each slice was separately homogenized. Then all homogenized slices were mixed together in order to prepare a homogeneous composite sediment sample used thereafter for the resuspension experiment.

IV.3.3.2 Seawater and sediment composite characterization

An aliquot of the sampled seawater was filtered (0.2 µm on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) and transferred into an 8 mL precleaned HDPE bottle for HR-ICP-MS measurements and a 125 mL precleaned FEP bottle for voltammetry measurements in order to determine the initial dissolved metals concentrations. Samples for HR-ICP-MS measurements were acidified with 0.2% v/v HNO₃ (Merck, *suprapur*) prior to analysis. Samples for voltammetry measurement were acidified (acid with 0.2%v/v HCl s.p (Merck) before being UV-irradiated (150-W mercury lamp, Hanau, Germany) for at least 24 h in order to completely decompose organic matter ([Omanović et al., 2006](#)) and assess the concentration of metals by stripping voltammetry.

From the composite sediment sample, an aliquot was sampled and porewater was extracted by temperature-controlled centrifugation (4248 RCF (Relative Centrifugal Force), 20 °C for 15 min Sigma 3-18K). Porewater was filtered (0.2 µm on-line syringe filters, cellulose nitrate, Sartorius) under inert atmosphere to remove potential remaining particles. Filtered porewater was then transferred into HDPE bottles acidified with HNO₃ (Merck, *suprapur*) in order to quantify metals concentrations by HR-ICP-MS. The centrifugation bottom was freeze-dried, the water content of each sediment was determined and then the solid was sieved under

2 mm and finally crushed in a Planetary Ball Mill PM 100 (Retch) before subsequent chemical analysis of the solid phase.

Aqua-regia extraction was performed on the sediment using a microwave digestion (Milestone) prior to assess the element concentrations. This protocol was previously described (*Cukrov et al., 2019; Tessier et al., 2011*) and validated using a certified material (PACS-2 National Research Council of Canada; n = 20, accuracy between 0.9 and 7% according to the considered element; *Tessier et al., 2011*).

In order to determine the different carrier phases of metals within the solid phase of the sediments, selective extractions were performed using ascorbate, acid and alkaline solutions. The same protocol was followed for all three extractions: 100 mg of homogenous composite sediment were mixed with 10 mL of extractant solution in a PP tube shaken head-over-head (6 rpm, Heidolph Reax 20) for 24 h, then centrifuged (4248 RCF, 15 min) and finally filtered through 0.2 μ m syringe filters and stored in the dark at 4 °C. Ascorbate extraction was performed at pH 8.2 (0.6 M NaHCO₃, 0.2 M C₆H₅Na₃O₇ and 0.1 M C₆H₈O₆ (Merck, *pro analysis*)), to selectively dissolve poorly-crystalline iron oxyhydroxides and therefore assess trace elements linked to it (*Dang et al., 2014b*). Acid extraction (1 M HCl, Merck, *suprapur*) gather iron oxyhydroxides (ferrihydrite), carbonates (siderite), phosphate (vivianite) (*Paul et al., 2009*) as well as acid-volatile sulfides (*Larner et al., 2008*). The difference between the ascorbate and the HCl extracted content would correspond to phosphates, carbonates or monosulfide minerals. Alkaline extraction (0.1 M NaOH, Merck, *suprapur*) was realized to extract particulate organic matter (POM) (*Ho et al., 2012*). For each extraction carried out on the samples, the blank concentration of the extracting solution was subtracted. To avoid HR-ICP-MS plasma extinction in the presence of high OM quantity, alkaline extraction samples were UV irradiated (2 h, 500 W, Metrohm 705) in quartz tubes. All samples were then stored in 30 mL LDPE bottles.

IV.3.3.3 Laboratory resuspension experiments

In order to evaluate the behavior of metals when sediment is resuspended into seawater, composite sediment (kept wet, at ambient temperature and under inert atmosphere for less than 48 h) was used to perform resuspension experiments under laboratory conditions, using pre-cleaned PTFE bottles. It was conducted with a ratio of 2.5 g of wet sediment per liter of seawater in a 5 L PTFE bottle, submitted to continuous overhead shaking (15 rpm. Heidolph Reax 20). Water-sediment mixture was sub-sampled (180 mL) at intervals that follow exponentially increasing trend: 5, 15, 30 min, 1, 3, 7 h, 1, 2, days, 1 and 2 weeks. Every sub-sample was filtered, treated and stored as described above for seawater and porewater, prior to metals analysis.

All experiments were performed with the same amount of wet sediment. Yet, the water content of each sediment differed. Since it was calculated after launching the resuspension experiments to avoid sediment oxidation before launching the experiment, the mass of particles added was not the same for the three experiments (8.10, 6.90, 6.00 g for La Spezia, Olbia and Toulon, respectively).

During the resuspension experiments, pH and Eh were taken at each interval sampling time and every day until the end of the experiment in a separated 1L HDPE bottle (with the same conditions and sediment load) to avoid potential contamination by the probes.

IV.3.3.4 Chemical analyses

The Sedimentary Organic Carbon (SOC) was determined using NCS-Flash 2000 analyzer (Thermo Scientific) at a combustion temperature of 950 °C, after the acidification of solid samples with H₃PO₄ (Analytical Reagent grade 85%, Fisher Scientific).

The concentration of Fe, Mn, Cu, Cd and Pb in sediment samples (*i.e.* after digestion and selective extractions) were measured after 20-fold dilution. A certified material was used (PACS-2, National Research Council of Canada) for the validation of the aqua-regia extraction.

Since the volume of sampled porewater was low, the dissolved Cu, Pb, Mn and Fe concentrations were measured by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Element 2, HR ICP-MS, Thermo). However, the dissolved Cd concentration in porewater could not be assessed in porewater due its low concentration hindered by the presence of Cd interferers. In addition, the dissolved Fe and Mn concentrations in seawater were analyzed by HR-ICP-MS. A certified reference material (CASS-5, Nearshore seawater reference material for trace metals, National Research Council Canada) was used as a quality control of HR ICP-MS measurements. Filtered seawater samples (*i.e.* initial seawater and porewater samples) were diluted 10 times. Matrix matching calibration (CASS-5) was used for concentration quantification.

Dissolved Cu, Cd and Pb concentrations in seawater (before and during the experiments) were determined by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). The measurements were carried out using an AutolabIII potentiostat (EcoChemie) equipped with an auto sampler. A three-electrode system (663 VA Stand, Metrohm) consisting of Hg working electrode (size 3), Ag/AgCl/3M KCl reference electrode and Pt counter electrode was used for measurements. Automated measurements were controlled by the GPES 4.9 software (EcoChemie). Quantification of the metals concentrations was performed using the standard additions method, automated using syringe burettes (Pump XE 1000, TECAN). Voltammograms were processed (peak height of 2nd derivative as analytical signal characteristic) using ECDSOFT software ([Omanović and Branica, 1998](#)). Additional information can be find elsewhere ([Cindrić et al., 2015](#); [Louis et al., 2009](#); [Oursel et al., 2013](#)).

The concentration of Fe, Mn, Cu, Cd and Pb in sediment samples (*i.e.* after digestion and selective extractions) were measured after 20 times dilution. For the validation of the aqua-regia extraction, a certified material was used (PACS-2, National Research Council of Canada).

IV.3.4 Results and discussion

IV.3.4.1 Sediment characteristics

Although Eh was not measured in the composite sediments used for these experiments, we previously observed that at the same sites (and on the same day for La Spezia and Olbia) the sediments were anoxic with various free sulfide concentrations in pore water (*Layglon et al., submitted*).

The particulate organic carbon (POC) content was higher in Olbia and Toulon sediments (2.12 and 2.39%, respectively) than in La Spezia sediment (0.42%) (*Table IV.3-1*).

Table IV.3-1 : Main characteristics of the sediments used in resuspension experiments. N1–N2: French limits for dredging sediments.

Sediment	La Spezia	Olbia	Toulon	N1	N2
POC (%)	0.42	2.12	2.39		
Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	203.80	619.10	166.50		
Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	16128	35395	24812		
Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	25.37	31.29	40.96	45.00	90.00
Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	19.94	30.89	83.10	100.00	200.00
Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0.10	0.20	0.37	2.40	2.40

Olbia sediment showed higher Mn content ($619.10 \mu\text{g.g}^{-1}$) than the ones of La Spezia ($203.80 \mu\text{g.g}^{-1}$) and Toulon ($166.50 \mu\text{g.g}^{-1}$) sediments (*Table IV.3-1*). Olbia sediment showed higher Fe content ($35,395 \mu\text{g.g}^{-1}$) than the one of Toulon ($24,812 \mu\text{g.g}^{-1}$), while La Spezia sediment presented the lowest content ($16,128 \mu\text{g.g}^{-1}$) (*Table IV.3-1*).

Regarding Cu, Cd and Pb load, Toulon sediment (40.96 , 0.37 and $83.10 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectively) presented higher contents compared to Olbia (31.29 , 0.2 , and $30.89 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectively) while Cu, Cd and Pb was the lowest in La Spezia sediment (25.37 , 0.10 , and $19.94 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectively) (*Table IV.3-1*). Concentrations found in Toulon and Olbia sediments

are in the range found in the literature for these bays (*Schintu et al., 1991; Tessier et al., 2011*). We couldn't find any reference for the harbor of La Spezia.

Since the quantity of added sediment particles was not the same among the three experiments (8.1, 6.9 and 6 g for La Spezia, Olbia and Toulon respectively), the quantity of added Mn, Fe, Cu, Cd and Pb under solid form were to be calculated following the *Equation IV.3-1*. The added quantity of particulate Mn was higher in Olbia experiment (4,300 µg) than in La Spezia (1,600 µg) which was higher than in Toulon experiment (1000 µg) (*Table IV.3-2*). The added quantity of particulate Mn was the highest in Olbia experiment (4,300 µg) and the lowest in Toulon experiment (1000 µg). The added quantity of particulate Fe was the highest in Olbia experiment (224,000 µg). The added quantity of particulate Cu was in the same range for the three experiments (205, 216 and 246 µg for La Spezia, Olbia and Toulon respectively). The added quantity of particulate Cd and Pb were the highest in Toulon experiment (2.2 and 500 µg, respectively) and the lowest in La Spezia experiment (0.8 and 160 µg, respectively).

$$m_{\text{particulate metal added}} = [M_p]_{\text{sediment}} \times m_{\text{added particles}}$$

Equation IV.3-1 : Quantity of particulate metal added in the mixin, where $[M_p]_{\text{sediment}}$ represents the particulate metal concentration in the sediment (in $\mu\text{g.g}^{-1}$) and $m_{\text{added particles}}$ (in g) the quantity of particles added in the mixing.

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

Table IV.3-2 : Quantity of particulate Mn, Fe, Cu, Cd and Pb added by particles in the resuspension experiments.

Added in the mixing	La Spezia	Olbia	Toulon
Mn (µg)	1,600	4,300	1000
Fe (µg)	130,000	244,000	150.000
Cu (µg)	205	216	246
Cd (µg)	0.8	1.4	2.2
Pb (µg)	160	210	500

Table IV.3-3 : Dissolved Mn, Fe, Cu, Cd and Pb concentration in sediment porewater. ND stands for Non-Determined.

Porewater	La Spezia	Olbia	Toulon
Mn (nM)	39,718	3,266	28.5
Fe (nM)	4,073	1,530	210
Cu (nM)	6.53	2.71	1.65
Cd (nM)	ND	ND	ND
Pb (nM)	1.20	0.62	3.74

The dissolved concentration of Mn, Fe and Cu were the highest in the porewater collected in La Spezia sediment and the lowest in Toulon sediment porewater ([Table IV.3-3](#)). However, the porewater dissolved Pb concentration was the highest in Toulon and the lowest in Olbia sediment porewater. Unfortunately, the dissolved Cd concentration could not be determined.

The water content was different for all studied sediment, therefore the quantity of added porewater was not exactly the same among the three experiments (4.4, 5.60 and 6.50 mL for La Spezia, Olbia and Toulon respectively). The added dissolved Mn, Fe, Cu, Cd and Pb concentration were calculated following the [Equation IV.3-2](#) and are presented in [Table IV.3-4](#).

$$[M_D]_{added} = \frac{[M_D]_{porewater} \times V_{porewater}}{V_{mixing}}$$

Equation IV.3-2 : Concentration of added dissolved metal from porewater in the mixing. $[M_D]_{porewater}$ represents the dissolved metals concentration in porewater (in nM), while $V_{porewater}$ represents the added volume of porewater (in L) and V_{mixing} the final volume of the mixing (in L).

Table IV.3-4 : Concentration of Mn, Fe, Cu, Cd and Pb added by porewater in the resuspension experiments. ND stands for Non-Determined.

Added in the mixing	La Spezia	Olbia	Toulon
Mn (nM)	34.95	3.66	0.04
Fe (nM)	3.58	1.71	0.27
Cu (nM)	5.8×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.2×10^{-3}
Cd (nM)	ND	ND	ND
Pb (nM)	1.1×10^{-3}	7.0×10^{-4}	4.9×10^{-3}

The selective extractions performed showed that Cu, Cd and Pb were far more extracted by HCl than ascorbate ([Table IV.3-5](#)), indicating that they were mainly linked to phosphates, carbonates or monosulfide minerals. In addition, 3 to 28% of total Cu, Pb and Cd were extracted under alkaline conditions, pointing out organic matter as a non-negligible carrier phase for these elements in the studied sediments.

Table IV.3-5 : Metals partitioning between the carrier phases in the selective extractions performed for the three studied sites, expressed in % of the total content.

Elements	Extracted element in ascorbate (%)			Extracted element in HCl (%)			Extracted element in NaOH (%)		
	La Spezia	Olbia	Toulon	La Spezia	Olbia	Toulon	La Spezia	Olbia	Toulon
Mn	25.23	3.26	1.75	75.99	32.84	24.02	0.04	0.07	0.16
Fe	6.69	4.05	0.57	26.99	29.72	8.76	0.21	0.23	0.24
Cu	0.07	0.54	0.26	70.28	62.05	35.11	16.31	19.02	16.84
Cd	< 0.6	5.63	18.03	62.89	47.2	37.74	3.23	8.11	28.17
Pb	1.03	0.37	0.47	79.86	69.61	76.59	3.03	1.03	2.46

IV.3.4.2 Resuspension experiments

After seawater sampling, an aliquot of the seawater was analyzed in order to determine the initial pH/Eh, as well as the initial metals concentrations (*Supplementary information (p.184)*). These initial properties were used as references to follow the changes occurring during sediment/seawater mixing. To better visualize and compare the temporal trends of each variable within and between all experiments, all values collected during the sediment/seawater mixing were normalized to the initial value of the sampled seawater.

IV.3.4.2.1 Temporal variations of physico-chemical conditions
during resuspension

The seawater sampled for Toulon experiment had a lower pH (7.79) than the other sites (8.32 and 8.36 at La Spezia and Olbia, respectively). The pH value in La Spezia experiment dropped by 0.45 pH unit down to 7.87 in the very first minutes after the addition of sediment (*Figure IV.3-1*). No early sharp decrease was observed for Olbia and Toulon (*Figure IV.3-1*).

From 5' of mixing to the end of the experiment, La Spezia and Olbia presented very similar temporal variations of pH (*Figure IV.3-1*), as confirmed by a correlation analysis (Spearman's correlation test, $\rho = 0.936$, $p < 0.05$). From 48h to the end of the experiments, pH dropped down to 7.40 and 7.73 for La Spezia and Olbia, respectively. Such pH decrease had already been observed during sediment/seawater mixing (*Cabrol et al., 2017; Dang et al., 2015b; Pía Di Nanno et al., 2007; Zouch et al., 2018*). Such correlation suggests a relatively common process governing pH. We have already demonstrated that the pH (*Layglon et al. submitted*) decrease was abiotically controlled and therefore might result from the increase in dissolved acidic substances. The increasing concentration of dissolved acid substances could be attributed to the oxidation of acid volatile sulfide (AVS) during the resuspension of anoxic sediment (*Richards et al., 2018*). Surprisingly, in the experiment with samples from Toulon, while pH values showed a similar decreasing trend until 8 days of mixing (Spearman's

correlation test, $\rho = 0.850$, $\rho = 0.899$ respectively for Toulon-La Spezia and Toulon-Olbia, $p < 0.05$), pH increased from 8 days to the end of the experiment and reached values similar to initial seawater (*Figure IV.3-1*). This observation remains for the moment unexplained and demonstrates an exception to the apparent common process described above.

For both La Spezia and Toulon experiments, Eh decreased right after the addition of the sediment. Minimal values 91.8 and 142 mV were reached after 15 minutes and 1 h for La Spezia and Toulon, respectively. Then, Eh started to slightly increase but stayed below the initial seawater values until the end of experiments (*Figure IV.3-1*). The Eh of Olbia mixing started to decrease later after 1 hour of contact time, and reached a minimal value of 53.7 mV after 7 h. Then it increased back to the initial seawater value after 3 days of experiment and kept stable until 2 weeks (*Figure IV.3-1*).

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

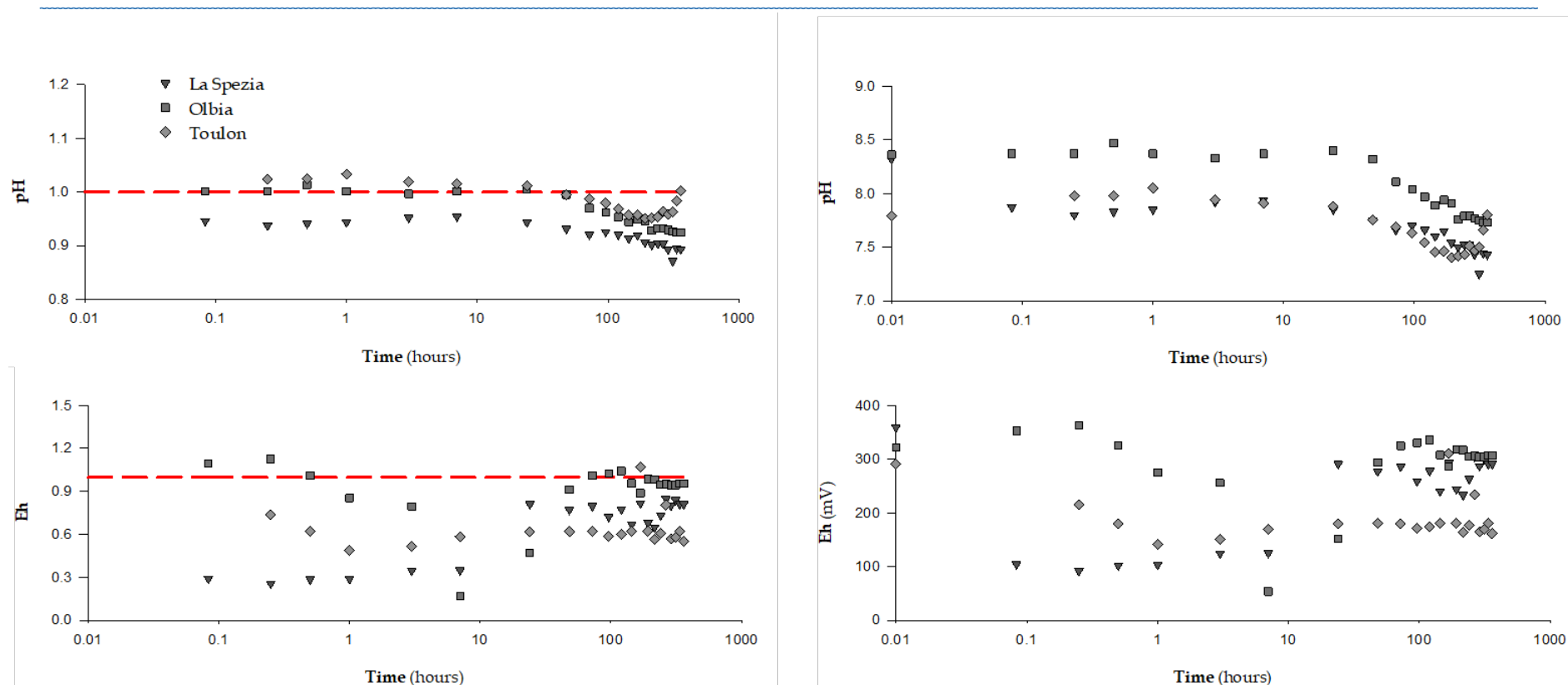


Figure IV.3-1 : Variations of physico-chemical parameters during sediment resuspensions. Left panel represents their variations relatively to the initial properties of seawater. As a consequence, a value above the red dotted line will correspond to an increase compared to the initial sampled seawater value, whereas a value below this line will correspond to a decrease. The right panel represents their absolute variations, with initials values of seawater represented by the symbols on the Y axis line. No pH and Eh data could be recorded for Toulon at 5 minutes of mixing because of a technical problem.

The initial dissolved Mn concentration in La Spezia seawater was 13.4- fold and 7.74- fold higher than in Olbia and Toulon respectively (*Supplementary Information (p.184)*). Manganese first undergone a desorption from particles whose dynamic differed between the three sites. Indeed, in La Spezia and Olbia experiment, dissolved Mn sharply increased right after the addition of sediment and remained quite constant until 3 hours of mixing while in Toulon experiment dissolved Mn concentrations increased later and for a longer period, between 7 hours and 1 week of mixing (*Figure IV.3-2*). The increase of dissolved Mn right after the addition of sediment was previously attributed to porewater inputs, as well as to the oxidation of reduced species onto which Mn was associated (mainly linked to acid volatile sulfide (AVS)), and to a dissolution from the carbonate fraction (*Caetano et al., 2002; Hirst and Aston, 1983; Hong et al., 2011; Richards et al., 2018; Saulnier and Mucci, 1999*). Here, the dissolved Mn were 4.8, 9.2 and 3.5 times higher than in the initial seawater, in La Spezia, Olbia and Toulon experiments respectively. Manganese input in the experiment from porewater was higher in La Spezia experiment (34.95 nM) than in Olbia (3.66 nM) while the lowest value was found for Toulon experiment (0.04 nM) (*Table IV.3-4*). Therefore, the porewater inputs only contributed to 7.8 and 8.8% of the dissolved Mn increase in La Spezia and Olbia experiments respectively. Porewater input in Toulon bay was negligible (less than 0.3% of the initial seawater concentration). Thus, the increase in dissolved Mn mainly corresponds to release from particles and might be explained by the oxidation of reduced species onto which Mn was associated as well as by desorption from the carbonate fraction. The added quantity of particulate Mn was 2.7 and 4.3 times higher in Olbia experiment (4,300 µg) compared to La Spezia and Toulon ones (1,600 and 1,000 µg respectively). The percentage of Mn desorption from sediment was calculated by subtracting the Mn concentration in the initial seawater from the maximum Mn concentration measured in the experiment (absolute concentration) and divided by the concentration of particulate Mn added

in the mixing. The percentage of desorbed Mn was far higher in La Spezia (7.37%) compared to Olbia and Toulon experiments (0.46 and 1.08% respectively). Since Mn was similarly extracted by HCl in Toulon and Olbia sediment (22 and 30% respectively) but Mn desorption from sediment was 2 times higher in Toulon experiment, the percentage of desorbed Mn did not seem to be relative with Mn partitioning, at least not at the level of resolution of performed selective extractions. The dynamic and amplitude of Mn desorption seemed to be quite specific to each sediment.

After a first desorption step which was found to be highly variable between experiments, the dissolved Mn decreased in the three experiments. In Olbia and La Spezia experiments, dissolved Mn decreased after 3 h of mixing while in Toulon experiments the decreased was observed between 1 and 2 weeks of mixing (*Figure IV.3-2*). The dissolved Mn removal could be attributed to the precipitation of Mn oxides, a well-known process (*Hem, 1977*). Although the initial concentration relating to seawater was very different at the end of the experiment (values in %), the reached concentrations (values in nM) correspond to the usual values for seawater (*Jabłońska-Czapla, 2015*). Thus, variations in dissolved Mn concentration in the initial seawater seem to have little influence on the final result observed. In addition, the final dissolved Mn did not seem to depend on the contrasting characteristics taken into account in this study. Although the dissolved Mn concentration recorded at the end was similar in the three experiments, the behavior of Mn seemed to be quite specific to each sediment.

The initial dissolved Fe concentration was similar in the three sampled seawater (*Supplementary Information (p.184)*). Iron experienced at first an early desorption from particles which differed in duration among experiments. Indeed, dissolved Fe increased right after the addition of sediment for all experiments but peaked after 5 minutes for La Spezia, 15 min for Olbia and 30 min for Toulon. The rapid increase of dissolved Fe was previously attributed to porewater input and the oxidation of iron sulfide as well as a desorption from

the carbonate fraction (*Caetano et al., 2002; Hirst and Aston, 1983; Richards et al., 2018; Saulnier and Mucci, 1999; Spagnoli and Bergamini, 1997; Ye et al., 2013*). Iron input in the experiment from porewater was higher in La Spezia experiment (3.58 nM) than in Olbia (1.71 nM) while the lowest input was found for Toulon experiment (0.27 nM) (*Table IV.3-4*). Dissolved Fe was 10.1, 7.04 and 3.04 times higher than in the initial seawater for La Spezia, Olbia and Toulon experiments, respectively. The porewater inputs thus only contributed to 1.95, 2.93 and 0.92% of the dissolved Fe increase in La Spezia, Olbia and Toulon experiments respectively. Therefore, the Fe increase during the few first minutes of experiments could mainly be attributed to AVS oxidation and desorption from the carbonate fraction. The added quantity of particulate Fe was almost twice higher in Olbia experiment (244,000 µg) compared to La Spezia and Toulon ones (130,000 and 150,000 µg respectively). The percentage of Fe desorption from sediment was calculated by subtracting the Fe concentration in the initial seawater from the maximum Fe concentration measured in the experiment (absolute concentration) and divided by the concentration of particulate Fe added in the mixing. The percentage of desorbed Fe was the highest in La Spezia (0.041%) compared to Olbia experiment (0.014%) and Toulon experiment (0.006%). Since Fe was similarly extracted by HCl (*Table IV.3-5*) in La Spezia and Olbia sediments, the percentage of desorbed Fe did not appear to be related to Fe partitioning in the sediments, at least not at the level of resolution of the performed selective extractions.

After this mobilization towards the dissolved phase, Fe was exposed to removal processes in all three resuspensions experiments. The decrease in dissolved Fe concentration was previously attributed to the precipitation of Fe oxides and hydroxides whose kinetic is faster than Mn oxides precipitation (*Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018; Saulnier and Mucci, 1999*) which is consistent with our results. Towards the end of the experiment, dissolved Fe showed variability, but had systematically lower concentrations than the initial seawater concentration, a result already observed in other experiments (*Dang et al., 2020,*

2015b; Hong et al., 2011; Richards et al., 2018). Since dissolved Fe concentration was lower than the initial dissolved Fe concentration, it seemed that Fe removal was not only due to Fe precipitation as oxides. This observation suggests adsorption onto existing particles or aggregation as an important process, as observed for other metallic cations. In seawater dissolved Fe is mostly present as small colloids which might either be subject to aggregation and therefore scavenging removal or adsorbed onto large settling particles (*Moore and Braucher, 2008; Rijkenberg et al., 2014*). Therefore, Fe removal might be due to these scavenging processes.

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

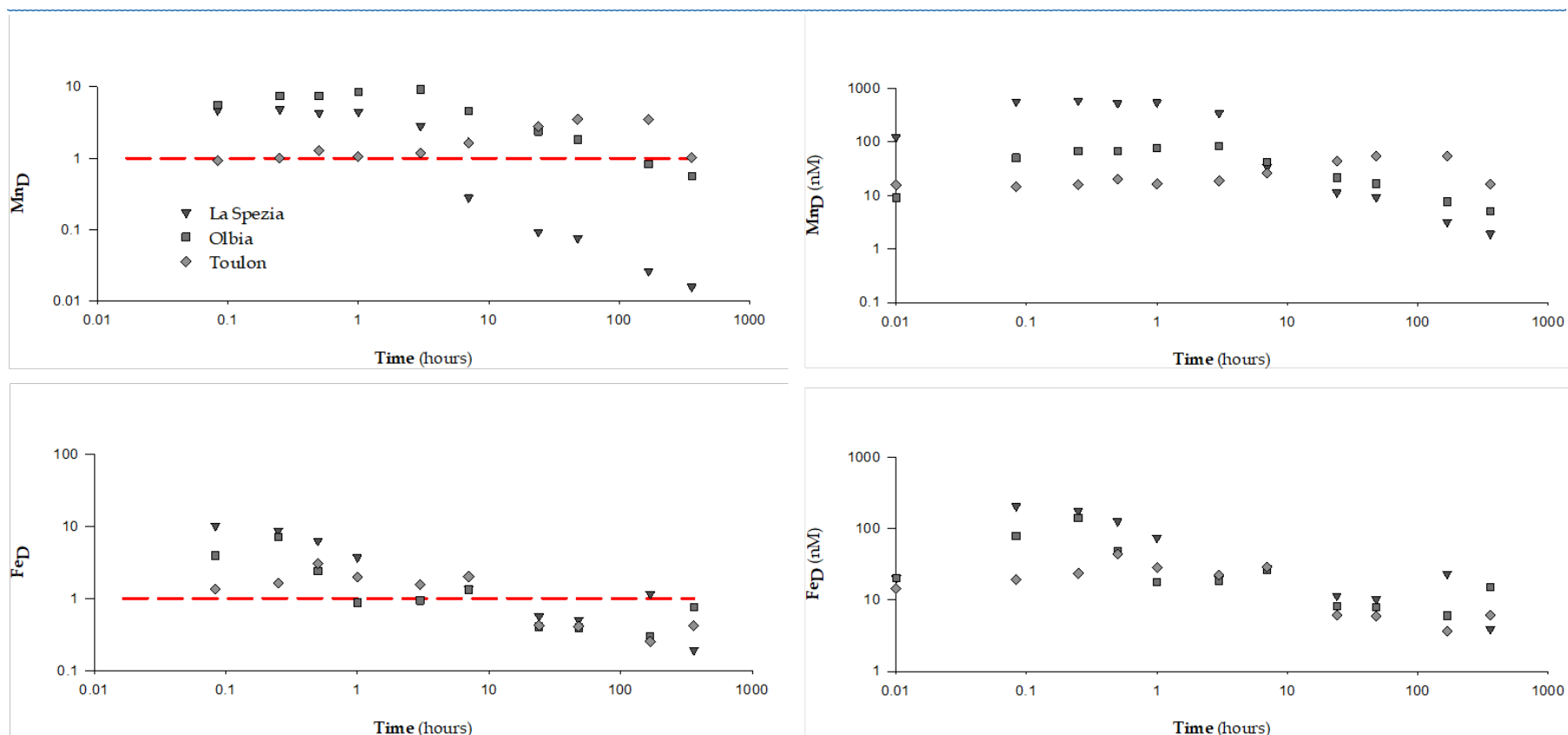


Figure IV.3-2 : Variations of dissolved Mn and Fe during sediment resuspensions. Left panel represents their variation relatively to initial properties of seawater. As a consequence, a value above the red dotted line will correspond to an increase compared to the initial sampled seawater value, whereas a value below this line will correspond to a decrease. The right panel represents their absolute variations, with initials values of seawater represented by the symbols on the Y axis line.

The three experiments presented similar dissolved Cu, Cd and Pb dynamics with only limit variations in adsorption and desorption amplitude (*Figure IV.3-3*).

The initial dissolved Cu concentration in La Spezia seawater was 2.72-fold and 2.22-fold higher than in Olbia and Toulon respectively (*Supplementary information (p.184)*). Copper input from porewater was negligible for the three experiments (≤ 0.01 nM, *Table IV.3-4*). Copper experienced an early strong and fast removal from the dissolved phase (dissolved concentration divided by a factor 4.6, 2.09 and 2.09 for La Spezia, Olbia and Toulon, respectively), observed within a few minutes (*Figure IV.3-3*). Dissolved Cu concentration remained rather stable at low concentrations up to 7 hours to 1 day of mixing. The amplitude of Cu removal was found to be related to the initial concentration in the seawater. Such removal was already observed in previous studies with sediments originating from marine environment and dam reservoir (*Calmano et al., 1993a; Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018*). These authors suggested that Cu removal was related to its co-precipitation with newly formed Fe and Mn oxides and hydroxides.

Then, from a few days to a few weeks of mixing, dissolved Cu concentrations increased (*Figure IV.3-3*). Such secondary desorption was already observed for Cu and was attributed to the interaction with dissolved organic matter (*Cantwell et al., 2002; Dang et al., 2020; Superville et al., 2015, 2014*). Indeed, Dang et al. (2020) observed a transformation to more complex and condensed DOM related to a strong Cu release at the end of their experiments.

At the end of the experiment, Cu concentration reached back the initial content in seawater in Olbia and Toulon whereas it was slightly higher in La Spezia experiment (*Figure IV.3-3*). Therefore, contrarily to the adsorption, the desorption did not seem to be dependent on the initial concentration in seawater. Dang et al. (2020) also observed a higher dissolved Cu concentration (6 times higher) than in the initial seawater (which was around 20 nM) in their

experiments after 2 weeks of mixing, conducted with sediments presenting 5 times higher Cu content than in our experiments. Although the total Cu content in the sediment could be an important parameter leading to higher Cu release in the mixing, it is not the single parameter since the Cu content in this study was similar in the 3 considered sediments and lower than those used by Dang et al. (2020). Thus, considering that Cu release would be related to the DOM present in the seawater, the quality and quantity of DOM could be more important than the total Cu content in sediment.

The initial dissolved Cd concentration in La Spezia seawater was 2.06-fold and 1.42-fold higher than in Olbia and Toulon, respectively (*Supplementary information (p.184)*). Cadmium input in the experiment from porewater was not determined, therefore, its contribution to the mixing was not assessed. Like Cu, Cd experienced at first a strong and fast removal from the dissolved phase (dissolved concentration divided by a factor 15.3, 8.4 and 10.8 for La Spezia, Olbia and Toulon respectively), observed within a few minutes (*Figure IV.3-3*). Dissolved Cd concentration remained rather stable at low concentrations up to 7 hours to 1 day of mixing. The amplitude of Cd removal was found to be related to the initial concentration in the seawater. Since Cd showed the same early dynamics as Cu, its co-precipitation with Fe and Mn originating from pore water into oxides and hydroxides could be an explanation for its rapid removal (*Zhuang et al., 1994*). In addition, Cd is known to have a strong affinity for carbonates and clays (*Pickering, 1983; Shirvani et al., 2006; Superville et al., 2015; Zheng et al., 2007*), therefore its removal might also be attributed to its precipitation with carbonates and/or adsorption onto clays.

Then, from a few days to a few weeks of mixing, dissolved Cd concentrations increased (*Figure IV.3-3*). Cadmium release was already observed for sediment mixing with seawater and riverine water (*Calmano et al., 1993a; Prause et al., 1985; Zhuang et al., 1994*) and was attributed to the competition of major seawater cations with heavy metals for specific adsorption sites and the formation of metal chloro-complexes. However, since Cd showed the

same dynamic as Cu in this study, and since Cd is also known to be associated with dissolved organic matter in seawater ([Neff, 2002](#)), its release could also be attributed to its interaction with dissolved organic matter.

At the end of the experiments, Cd concentrations were far higher than in the initial seawater concentrations (5.8-fold, 8.1-fold and 22.1-fold higher in La Spezia, Olbia and Toulon respectively) ([Figure IV.3-3](#)). When focusing on the relative Cd concentration, dissolved Cd was higher in Toulon than in Olbia and the lowest value was found for La Spezia, which follows the contents found in the sediment. Indeed, the particulate Cd added was 1.6-2.8 times higher in Toulon experiments (2.2 μg) compared to La Spezia and Olbia ones (0.8 and 1.4 μg respectively). Therefore, the content in the sediment appeared to influence Cd desorption. In parallel, the percentage of Cd desorption from sediment was calculated by subtracting the Cd concentration in the initial seawater from the Cd concentration measured at the end of the experiment (absolute concentration) and divided by the concentration of particulate Cd added in the mixing. The percentage of desorbed Cd was similar in La Spezia and Toulon experiments (47 and 51% respectively) and was found to be smaller in Olbia experiment (20%). Cadmium was extracted by HCl in a higher proportion in La Spezia sediment (~ 63%) than in Olbia (~ 47%), and the lowest proportion was found in Toulon sediment (~ 38%) ([Table IV.3-5](#)). Cadmium linked to POM was higher in Toulon sediment (28%) than in Olbia (8%) and the lowest value was found for La Spezia sediment (3%) ([Table IV.3-5](#)). Although qualitative differences in POM, and therefore the presence of strong particulate organic ligands, cannot be excluded, the influence of Cd partitioning on the resuspended particles also appeared not to be the main factor governing its release to the dissolved phase. The pH value in Toulon and La Spezia experiments during Cd release into the dissolved phase were similar (7.70 ± 0.08 and 7.63 ± 0.16 for La Spezia and Toulon respectively) whereas in Olbia experiment it was higher (8.1 ± 0.20). Therefore, the higher pH value measured in Olbia could have prevented Cd dissolution from carbonates ([Tahervand and Jalali, 2016](#)) and could explain

the lowest Cd release into seawater. More experiments focusing on the behavior of Cd are now required to better understand the desorption of this contaminant, especially given its high toxicity for marine biota (*Babich and Stotzky, 1978*).

The initial dissolved Pb concentration in Toulon seawater was 4.67-fold and 5.24-fold higher than in La Spezia and Olbia, respectively (*Supplementary information (p.184)*). Lead input in the experiments from porewater was negligible for the three experiments (< 0.01 nM *Table IV.3-4*). Lead experienced at first a strong and slow remobilization to the dissolved phase (dissolved concentration multiplied by a factor 3.4, 2.2 and 11.5 for La Spezia, Olbia and Toulon respectively), observed within a few hours (*Figure IV.3-3*). For the three sites, the maximum dissolved Pb concentrations were measured between 7 and 24 hours of mixing. Therefore, such increase could be related to rapid cation exchange reactions (*Cappuyns and Swennen, 2008*) leading to Pb dissolution from the sediment oxides and carbonates pools (*Ciffroy et al., 2019; Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018*). Dissolved Pb increased was the highest and reached the highest concentration in Toulon experiment (15.55 nM), which was far higher than in the experiments conducted for La Spezia (0.96 nM) and Olbia (0.56 nM) (*Figure IV.3-3*). The particulate Pb added in La Spezia was 33% less than in Olbia experiment (160 and 210 μg , respectively) (*Table IV.3-2*). However, the increase in the dissolved phase was 33% less in Olbia experiment and the dissolved concentration was twice lower than in La Spezia experiment. In addition, in Toulon experiment the added particulate Pb was 2.3 to 3 times higher (500 μg) than in the two other ones (*Table IV.3-2*). The increase in the dissolved phase was 46 times higher in Toulon experiment compared to Olbia one. Therefore, although the total Pb content in the sediment seems to be a key parameter influencing the amplitude of Pb remobilization, it is not a sufficient explanatory parameter. Pb was more desorbed from Toulon sediment (0.23%) than La Spezia (0.12%) and Olbia (0.04%) sediments. Although Pb desorption was really low, it was sufficient to heavily contaminate the water. The Pb partitioning in initial sediment did not appear to be correlated with the desorption of Pb since

it was extracted in a similar proportion by both HCl and NaOH in the three sediments. The initial pH in Toulon and La Spezia experiments were similar (~7.8) whereas in Olbia experiment it was higher (8.40). Therefore, the lower Pb desorption in Olbia experiment could also be partly related to a higher pH value.

More experiments focusing on the behavior of Pb are now required to better understand the desorption of this contaminant since the underlying processes still remain undetermined.

After 24 hours of mixing, Pb was removed onto particles for the three sites. Although at the end of both La Spezia and Olbia experiments dissolved Pb concentration was closed to the initial seawater concentration, Toulon experiment showed 3 times higher dissolved concentration after 2 weeks of mixing than in the initial seawater. Such behavior was already observed with sediment from Toulon containing high Pb content (*Dang et al., 2020*). Pb removal onto particles was attributed to the adsorption onto particulate organic carbon pool (*Ciffroy et al., 2019; Dang et al., 2020*).

The objective of the study was to determine if a variety of sediment tended to similar remobilization processes. For Cu, Cd and Pb, the sequence of the processes seemed similar, but not their amplitude or their duration.

CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELEMENTS TRACES METALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS

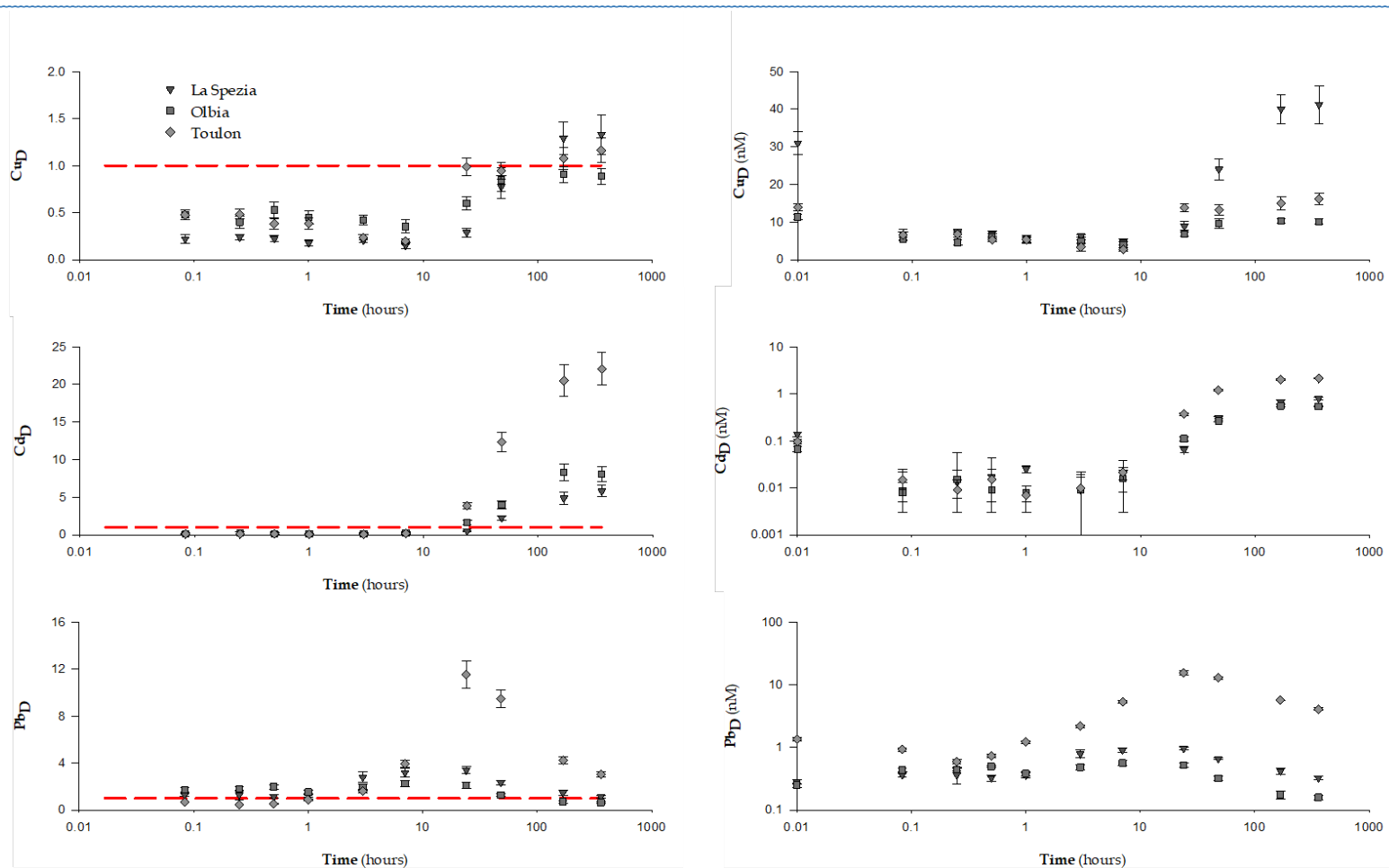


Figure IV.3-3 : Variations of dissolved Cu, Cd and Pb during sediment resuspensions. Left panel represents their variation relatively to initial properties of seawater. As a consequence, a value above the red dotted line will correspond to an increase compared to the initial sampled seawater value, whereas a value below this line will correspond to a decrease. The right panel represents their absolute variations, with initials values of seawater represented by the symbols on the Y axis line.

IV.3.5 Conclusion

Three resuspension experiments were performed with chemically contrasted seawater and sediments to evaluate the impact of different conditions on the behavior of Fe, Mn, Cu, Cd and Pb during sediment resuspension. The results demonstrated that dissolved Cu, Cd and Pb had reproducible dynamic between experiments. Both Cu and Cd first undergone a rapid and strong removal onto particles before being released in the mixing while Pb first undergone a slow desorption from particles before being removed. These trends were not dependant on sample origin. On the contrary, the dynamics of Mn and Fe were variable between experiments and therefore dependent on the studied sites. However, both Mn and Fe showed a desorption from particles, whose dynamics was dependent on the experiment, before being removed from the dissolved phase. Since the adsorption step occurred as soon as the sediment was added for Cu and Cd, their adsorption rate was linked to the initial dissolved concentration in seawater. For the other elements, the adsorption rate was related to the maximum dissolved concentration measured in the mixture. Though, for all the studied metals, the desorption rate was found to be related to a large variety of parameters. The classical evaluation of metal distribution on the carrier phases in the sediment did not appear correlated to the amplitude of desorption. However, it should be investigated at a finer scale, in particular to discern the role of carbonates and AVS which seemed to be major parameters in these transfers and which are extracted jointly by acid extraction.

The results obtained might give an idea of what to expect during sediment resuspension. Moreover, they are interesting to help authorities taking decisions and reviewing the procedures to manage dredging activities.

IV.3.6 Supplementary information

Figure SI. 6 : Characteristic of the sampled seawater used for the resuspension experiment.

	Sampled seawater		
	La Spezia	Olbia	Toulon
pH	8.32	8.36	7.79
Eh (mV)	359.00	322.00	291.00
Mn (nM)	121.35	9.05	15.67
Fe (nM)	20.22	20.04	14.51
Cu (nM)	31.00	11.39	13.92
Pb (nM)	0.28	0.25	1.31
Cd (nM)	0.14	0.07	0.10

IV.4 Bilan du chapitre

Le présent chapitre a permis d'observer le comportement de Cu et Pb *in situ* lors d'une remise en suspension exceptionnelle de sédiments. L'étude des processus impliqués dans leur remobilisation étant délicate dans le milieu naturel, des expériences de remise en suspension de sédiments ont été effectuées en laboratoire. Aussi afin d'estimer une potentielle généralisation du comportement des ETMs étudiés, les expériences ont été effectuées avec des sédiments et des eaux de mer chimiquement contrastés. Les résultats ont permis de supposer que les dynamiques de remobilisation de Cu, Cd et Pb pouvaient être généralisées lors des évènements de remises en suspension, avec certaines limites en termes d'amplitude. A l'inverse, la dynamique de remobilisation de Fe et Mn semble variable et dépendre du sédiment remis en suspension.

CHAPITRE V : CONTRIBUTION DES MICRO- ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENTS CONTAMINES

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'impact de la remise en suspension des sédiments contaminés sur les concentrations en éléments dissous. Les microorganismes en minéralisant la matière organique peuvent participer aux transferts géochimiques des éléments lors de la remise en suspension de sédiments contaminés. Aussi, afin d'estimer la contribution microbienne sur ces transferts deux expériences ont été menées. La première expérience a consisté en l'utilisation de l'azide de sodium (NaN_3), un poison inorganique, habituellement employé pour inhiber les transferts géochimiques d'origine microbienne (*Moran and Moore, 1991; Shipley et al., 2011; Zouch et al., 2018*). Lors de l'expérience de remise en suspension effectuée avec le sédiment de la Spezia, NaN_3 a été utilisé pour estimer la contribution microbienne sur ces dits transferts. Pour ce faire, 50 mM d'azide de sodium (NaN_3) ont été mélangés à l'eau de mer avant d'ajouter le sédiment, concentration jugée efficace dans cette situation d'après Cabrol et al. (*2017*). La concentration mesurée en Cu dissous au bout de 2 semaines de mélange dans la condition avec azide était cinq fois plus élevées qu'en absence d'azide. Une telle augmentation de concentration dissoute nous a mené à nous questionner quant à l'influence de NaN_3 sur les transferts géochimiques, pour laquelle nous ne trouvions pas d'information directe dans la littérature. Aussi, la première partie de ce chapitre présente une étude ciblant l'effet de l'azide sur les transferts de carbone et d'ETMMs lors de la remise en suspension de sédiments. Cette première partie est présentée sous la forme

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

d'un article, publié dans la revue Science of the Total Environment (*Layglon et al., 2020b*). La seconde partie du chapitre vise à étudier la contribution microbienne des communautés benthiques et pélagiques dans les transferts d'éléments trace métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés. Cette seconde partie est présentée sous la forme d'un article en soumis (en avril 2020) dans la revue Chemosphere.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-
ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN
SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.1 *Have decades of abiotic studies in sediments been misinterpreted?*

Nicolas Layglon¹, Benjamin Misson¹, Stéphane Mounier¹, Véronique Lenoble¹, Dario
Omanović², Cédric Garnier¹

¹ Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, Marseille, France

² Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002
Zagreb, Croatia

* Corresponding author: nicolas.layglon@univ-tln.fr

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.1.1 *Abstract*

Sterilization techniques are largely employed to distinguish biotic and abiotic processes in biogeochemical studies as they inhibit microbial activity. Since one century, chemical sterilizers, supposed to preserve original environmental samples, have taken precedence over physical sterilization techniques considered too destructive. Sodium azide (NaN_3) is nowadays the most commonly used inorganic chemical sterilizer. It is sufficiently purified to study trace metals, as well. Nevertheless, its (in)activity in physico-chemical processes was never ascertained. Through the investigation of sediment resuspension in seawater, the present work unequivocally demonstrated that NaN_3 can impact carbon and trace metals' transfers by altering the redox balance and pH. Unlike decades of blind practice, NaN_3 should be used with great care to track abiotic processes from organic matter rich and reductive matrices.

Keywords

Sodium Azide; Sediment; Mixing; Impact; Organic Matter; Metals

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.1.2 Introduction

Since a century, more and more studies focused on the processes controlling the contaminants' mobility at the solid/liquid interface, spanning from the fate of contaminants linked to suspended matter along the salinity gradient (*Cindrić et al., 2015; Gerringa et al., 1998; Liu et al., 1998*) to the resuspension of contaminated sediment (*Dang et al., 2020; Fangueiro et al., 2005*). In addition, the diffusive flux of contaminants at the sediment-seawater interface (*Dang et al., 2014b*) also interest researchers. A particular interest targeted biotic or abiotic nature of such processes. In order to particularly address the questions, researchers used different methods to inhibit biological activity. Physical techniques such as autoclave and gamma irradiation were largely employed (*Berns et al., 2008; Kelsey et al., 2010; McNamara et al., 2003*). Nevertheless, both techniques were singled out as matrix destroyers, increasing surface area of clays as well as significantly altering the organic matter structure (*Berns et al., 2008; Kelsey et al., 2010; McNamara et al., 2003*).

The use of chemical sterilization techniques (such as sodium azide (*Cabrol et al., 2017; Martin et al., 2018*), mercury (II) chloride (*Martin et al., 2018; Wang et al., 2011*) and antibiotics (*Thiele-Bruhn and Beck, 2005*)) gradually overthrown physical ones, which was found advantageous in avoiding matrix modifications. Poisoning with sodium azide (NaN_3) is now the most common sterilization method used in the studies of biotic/abiotic processes: there are around 12000 published studies over the last 25 years, addressing NaN_3 use in the determination of such processes in soil or sediment.

The impact of NaN_3 onto remobilization of organic matter and trace metals from sediments was never studied. On the one hand, NaN_3 is known for long to interact with oxido-reductive reactions (*Hartzell and Beinert, 1976*) and, more recently to change the optical properties of the organic matter (*Retelletti Brogi et al., 2019*). On the other hand, trace metals in soil and sediment are mostly linked to organic matter (OM) and/or exist in their reductive

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

forms. Therefore, it would be expected that sterilization by NaN_3 would potentially impact the transfer of trace metals due to their subsequent oxidation, thus biasing our perception of the biological contribution in non-sterilized (real) conditions.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.1.3 Methods

V.1.3.1 Sampling and samples pre-treatment

This work is questioning the relevance of NaN_3 use in remobilization experiments due to its oxidizing power. The intrinsic effect of this poison onto remobilization of organic matter and trace metals during sediment resuspension in seawater was evaluated. To avoid cross-interactions with biotic interactions, sterilized seawater and sediment were mixed during 2 weeks with NaN_3 concentrations covering the range commonly encountered in the literature (1 to 50 mM). At the end of incubation period, dissolved trace metals as well as dissolved organic and inorganic carbon were quantified and compared to reference (initial seawater) and control (no azide) values. In order to avoid potential contamination by the probes, pH and Eh were monitored in the same mixtures prepared in separate set of bottles.

For the purpose of this work, the sediment was sampled in an enclosed area of Toulon Bay (harbour of La Seyne-sur-Mer, 43.1026; 5.8827), ensuring the use of fine and heavily contaminated sediment ([Coclet et al., 2018](#); [Dang et al., 2018, 2015b, 2015a, 2014b](#); [Pougnat et al., 2014b](#); [Tessier et al., 2011](#)). The seawater was sampled in a more open and less contaminated part of the bay (43.0948; 5.9276) in order to maximize our ability to quantify transfers.

All materials (sampling devices, bottles, tanks, filters and syringes) were previously acid-cleaned (10% v/v HCl, pro analysis, Fisher Scientific) and fully rinsed with Milli-Q water (18.2 M Ω , Millipore) in the laboratory to avoid contamination.

The sediment was collected with a grab sampler (Tall Ekman Grab, Wildco 5.3 L) and twenty-five liters of seawater were sampled on top of the water column (-0.5 m) using a 4.2 L horizontal van Dorn type water sampler (Wildco, model Beta). Collected water was stored into clean 25 L LDPE bottle (Nalgene) previously rinsed three times with water from the site.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

Subsamples of 24 mL of filtered seawater (0.2 μm cellulose acetate syringe filter, Sartorius) were stored in pre-calcinated (4 h, 450 $^{\circ}\text{C}$) glass tubes (equipped with Teflon/silicon septum, Wheaton), poisoned with NaN_3 (final concentration 1 mM, Sigma Aldrich) and stored at 4 $^{\circ}\text{C}$, in order to analyse Dissolved Organic Carbon (DOC) and Dissolved Inorganic Carbon (DIC) concentrations. Similarly, subsamples of 8 mL of filtered seawater were stored into HDPE bottles and acidified with 0.2% HNO_3 s.p. (Merck) to determine dissolved metal concentrations.

V.1.3.2 *Laboratory resuspension experiments*

In order to evaluate the intrinsic effect of NaN_3 onto the behavior of trace metals as well as DOC and DIC when sediment is resuspended into seawater, the seawater was filtered under 0.2 μm (bacterial cut-off pore size; Durapore filter 47 mm) and the sediment was autoclaved in order to avoid azide-dependent interactions with biotic or biota-related transfers.

The sediment was mixed with the seawater (with a ratio corresponding to 130 g of wet sediment for 1 L of seawater, i.e. to 50 g of dry sediment for 1 L of seawater) into 500 mL FEP bottles. Different conditions were tested: without addition of NaN_3 and with a range of concentrations of sodium azide added into the mixture (1, 5, 10 or 50 mM, final concentrations). All experiments were performed in triplicates. All the bottles were submitted to continuous overhead shaking (15 rpm; Heidolph Reax 20) in an opaque box to prevent sunlight alteration. Water-sediment mixture was sub-sampled after 2 weeks of contact time. Samples were taken with syringes equipped with Teflon tubes. Each sub-sample was filtered and stored as described above for seawater prior to DOC, DIC and trace metals analysis.

In parallel, the same mixtures were reproduced in 1 L HDPE bottles in order to monitor pH and the redox potential (Eh) through the experiment using PHC101 and MTC101 multiparameter probes (Hach).

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.1.3.3 Chemical analyses

Trace metals concentrations were obtained by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Element 2, HR ICP-MS, Thermo). All samples were spiked with an Internal Standard (Indium). A certified reference material (CASS-5, Nearshore seawater reference material for trace metals, National Research Council Canada) was used as a quality control of HR ICP-MS measurements. For HR ICP-MS measurement, filtered seawater samples were diluted 10 times. Matrix matching calibration (CASS-5) was used for concentration quantification.

DOC and DIC concentrations were determined using a TOC-VCSH analyzer (Shimadzu). The measurement is based on a high temperature catalytic oxidation followed by an infrared detection. The analysis was validated using certified reference material (SUPER 05, Canada).

V.1.3.4 Statistical analyses

All statistical analyses and heatmap visualizations were performed using RStudio (R Core Team, 2015) and packages agricolae, ggpubr, gridExtra, Hmisc, reshape2 and stats. The influence of sodium azide on trace metals and dissolved organic carbon remobilization were assessed through one-way ANOVA and Tukey post-hoc comparisons. Correlations between DOC and dissolved trace metal concentrations were assessed by Spearman's correlation tests.

V.1.4 Results and Discussions

V.1.4.1 Resuspension experiment without Sodium Azide

In resuspension experiment performed without NaN_3 , Eh and pH slightly decreased after 2 weeks ([Figure V.1-1](#)) if compared to the initial seawater: from 259 to 221 mV and from 7.99 to 7.03, respectively. Similar variations were previously observed in biotic sediment/water mixing experiments ([Cabrol et al., 2017](#); [Dang et al., 2014b](#); [Pia Di Nanno](#)

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

et al., 2007; Zouch et al., 2018), but our experimental design demonstrates the abiotic control of such processes.

Sterilized sediment and water mixing increased dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) concentrations from 2.4 to 30 mg.L⁻¹ and from 27 to 73 mg.L⁻¹, respectively (*Figure V.1-1*). Previous observations of DOC increase were reported for sediment resuspension in seawater with a sediment/seawater ratio ranging from 1 to 100 g.L⁻¹ (*Kieber et al., 2006; Komada and Reimers, 2001; Shipley et al., 2011*). Particulate organic carbon (POC) pool was assumed to be converted in DOC (*Koelmans and Prevo, 2003; Komada and Reimers, 2001*), thus potentially explaining the observed DOC increase in our experiment. Observed DIC increase could be related to dissolution of particulate carbonates as a consequence of the pH drop. Indeed, the dissolution of particulate carbonates at pH higher than that recorded in our experiment have already been demonstrated (*Comeau et al., 2017*).

Through sediment resuspension in the water column, remobilization of trace metals comes out either as a removal (adsorption or co-precipitation onto particles) or as a desorption from particles (*Calmano et al., 1993b; Dang et al., 2020, 2015b; Xie et al., 2019*). In our study, after 2 weeks of contact time without addition of NaN₃, most of the analyzed elements (Li, Mo, Sb, Cs, Pb, U, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba and As) had undergone a desorption from the particles (representative examples are shown in *Figure V.1-1*). Such desorption was probably due to the oxidation of the sediment particles. Indeed, the oxidation will impact the organic matter which will release metals previously bound to it. In addition, reduced inorganic metals (linked to sulfides) will also be oxidized and therefore released in the dissolved phase. Other metals (Al, Fe and Ti) had been adsorbed onto the particles (representative examples are shown in *Figure V.1-1*). This adsorption was probably related to Fe and Mn oxidation, which will generate oxy-hydroxide and become new carrier phases for metals (*Dang et al., 2020*).

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

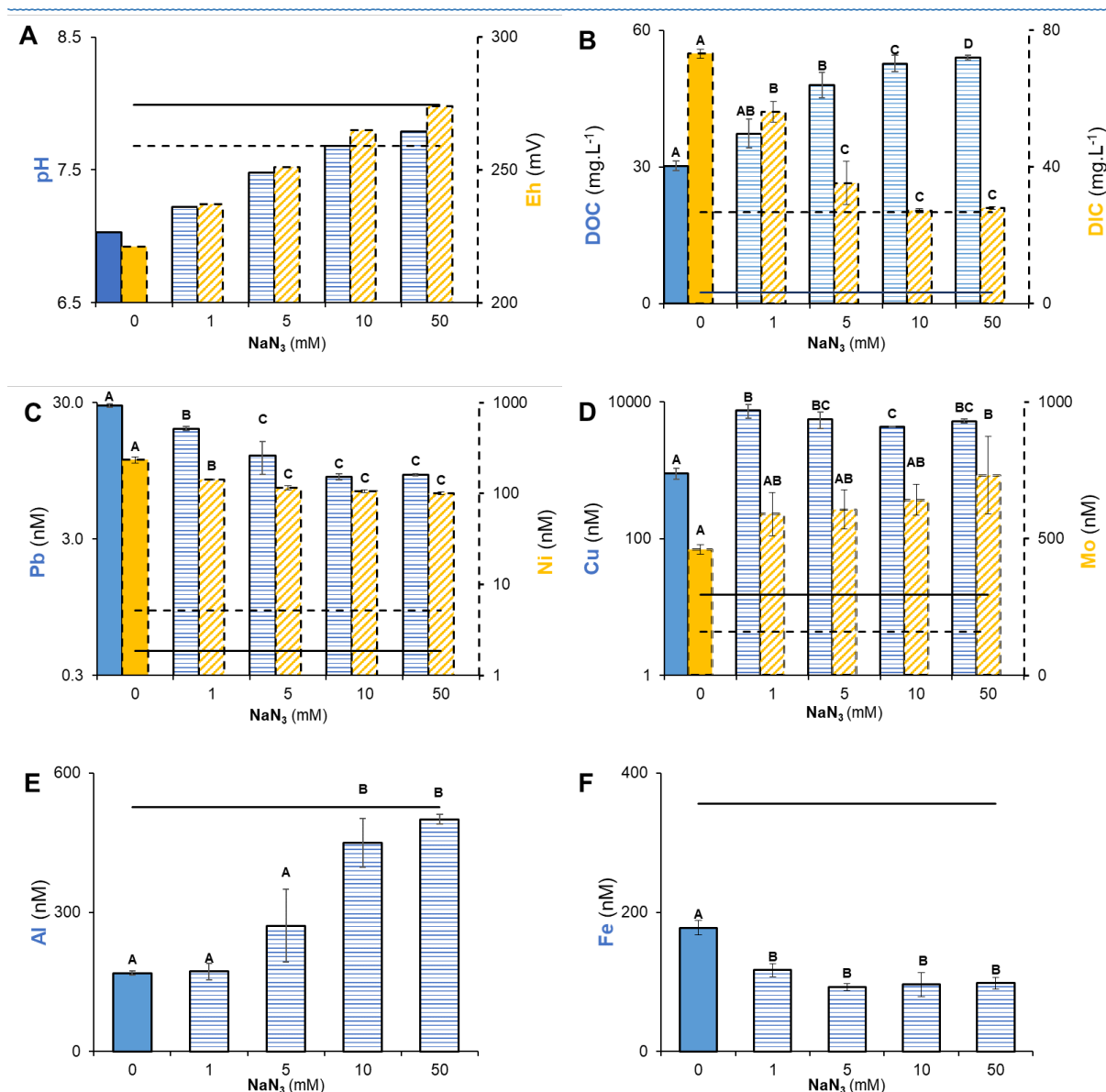


Figure V.1-1: Variation of pH and Eh (A), DOC and DIC (B), Pb and Ni (C), Cu and Mo (D), Al (E) and Fe (F) as a function of azide concentration. Column plots represent the mean value of triplicated experiments after 2 weeks of sediment and seawater continuous mixing. Error bars represent standard deviation. Horizontal lines represent initial values in seawater. Letters on the lots represent the significant variability between conditions coming from Tukey post-hoc comparisons.

V.1.4.2 Geochemical transfers are poisoned by the use of NaN_3

Along with increasing NaN_3 concentration, pH and Eh increased compared to the control condition (Figure V.1-1), Eh even reaching above-reference values with the highest NaN_3 concentrations. This clearly shows the strong oxidant power of NaN_3 . Moreover, pH

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

increase is probably due to the reaction between azoture ions (N_3^-) and H_2O molecules, forming HN_3 and OH^- . This can be easily demonstrated by adding 50 mM sodium azide into milli-Q whose pH increased from 5.8 to 7.4.

With NaN_3 addition, DOC concentration increased by a factor 1.8 when compared to the control condition (from 30.3 to 54 mg.L^{-1}) whereas DIC concentration decreased by a factor 2.6, returning to the reference value (27 mg.L^{-1}) (*Figure V.1-1*). NaN_3 -related DOC increase had already been documented (*Koelmans and Prevo, 2003; Pett, 1989; Shipley et al., 2011*). Pett (1989) explained this observation either by an alteration of algae cell walls' permeability or a release of enzymes by azide-killed bacteria. However, in the present study, the sediment was autoclaved and the seawater was filtered so the hypothesis of Pett could only fit with our control condition. Moreover, considering an average of 5×10^8 bacterial cells in each g of humid sediment (*Whitman et al., 1998*) and an average of 20 fg C per cell (*Pedler et al., 2014*), the bacterial-decay-related DOC increase should not have risen the concentration above 2.6 mg.L^{-1} , which remains far from the 29 and 54 mg.L^{-1} recorded in the control condition and with the largest NaN_3 addition, respectively. Thus, we hypothesize that the increase in DOC concentration was related to POC alteration by NaN_3 . Considering the oxidant power highlighted above, such alteration could consist in an oxidation of the originally reduced pool of sediment POC.

Phytoplankton usually uses DIC for the photosynthesis. Yet, in the present study, all experiments were performed with sterilized sediment and water samples and protected from light, therefore any contribution from photosynthesis to DIC decrease can be ruled out. The NaN_3 -induced pH increase could have strongly contributed to modify the carbonate system and thus DIC concentrations. An acidification caused the transformation of CO_3^{2-} into HCO_3^- , leading to the dissolution of CaCO_3 (*Honisch et al., 2012; Pedler et al., 2014*). Then, the addition of NaN_3 concentration above 10 mM promoted pH values similar to the seawater

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

reference and appeared to inhibit this phenomenon. Thus, the use of azide clearly modified the carbonates system in our experiment by inducing pH increase.

When NaN_3 was used in remobilization experiment, dissolved concentrations of most of the trace metals studied were statistically related to NaN_3 concentration (some examples are shown on [Figure V.1-1](#)) indicating strong effect of NaN_3 on their behavior. Only As, Sb, and Ti were not affected by NaN_3 addition. The positive (Al, Co and V) or negative correlation (Ba, Co, Cs, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, U and Zn) with NaN_3 is probably linked the carrier phases and their respective specific alterations. [Figure V.1-2](#) gathers trace metals according to their behavior and their link with DOC concentration considering all experimental conditions. Three groups can be deciphered: (1) Al, Mo and V were strongly and positively linked to DOC concentration, (2) Ba, Co, Cs, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, U and Zn were strongly negatively linked to DOC concentrations and (3) As, Cu, Sb and Ti were not related to DOC and tend to show singular behaviors. Nevertheless, this behavior might not be directly linked to organic carbon fate. Trace metals strongly negatively linked to DOC were removed onto particles with NaN_3 additions. This removal might be explained by the increase of Fe and Mn oxides, generated by the oxidant power of NaN_3 , becoming new carrier phases for trace metals. Thus, NaN_3 -related organic carbon transformations as well as higher Fe/Mn oxide precipitation were the main driving forces influencing transfers of trace metals during sediment resuspension and reveal the incompatibility of millimolars of NaN_3 with geochemical studies.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

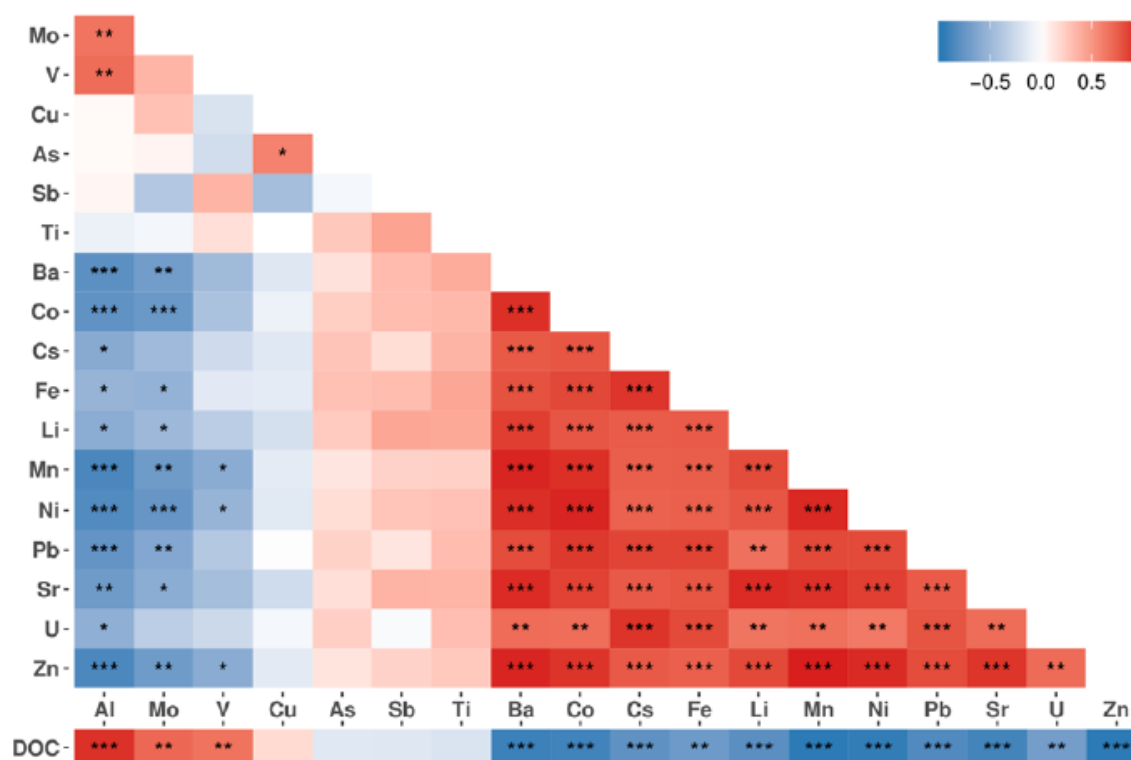


Figure V.1-2: Heatmap of correlation intensity between studied trace metals and DOC. Correlations were calculated from 15 values corresponding to 5 triplicated azide concentrations. The color scale corresponds to Spearman's correlation coefficients. 1, 2 and 3 stars represent a pvalue <0.05, <0.01 and <0.001 respectively.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.1.5 Conclusion

Sodium azide was largely employed during the last century to inhibit microbial activity in biogeochemical studies in order to identify the contribution of biotic processes affecting transfers of trace metals and/or carbon without considering the intrinsic effect of NaN_3 . The present study clearly demonstrated that the addition of NaN_3 at concentrations commonly used in sediment resuspension studies (1-50 mM) strongly impacted both pH and Eh, DOC/DIC and trace element behaviors. Oxidative power of NaN_3 caused increase of DOC, whereas increase of pH diminished solubility of carbonates, leading to a decrease in DIC concentrations. Furthermore, oxidative power of NaN_3 promoted formation of the various carrier phases (i.e. oxides and organic matter) which were having strong influence on the behavior of trace metals during such experiments. An increase of NaN_3 caused enhanced transfer of some trace metals from solid phase to the dissolved form, while for others a decrease in dissolved concentration was observed. As a conclusion, the authors want to highlight the potentially unexpected strong effects of azide on physico-chemical properties of environmental matrices and recommend banishing its use for biogeochemical studies in organic and reductive matrices.

Recapitulation of the occurring processes is schematized on [Figure V.1-3](#).

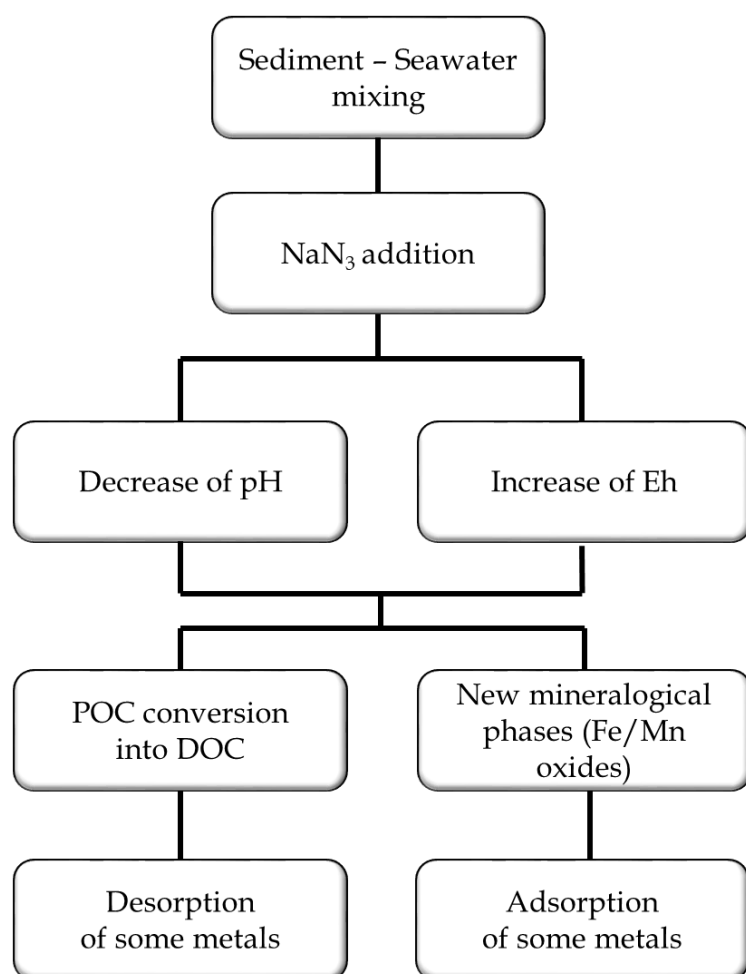


Figure V.1-3: Schematic conclusion representing the different processes occurring during the experiments.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.2 *De la vérification de l'innocuité d'un poison vers une quantification de contribution microbienne*

L'expérience de remise en suspension avec une concentration croissante d'azide de sodium a permis de démontrer son impact sur les paramètres physico-chimiques (pH et Eh) ainsi que sur les transferts de COD/CID et des éléments traces. Les effets intrinsèques de l'azide sur les transferts biogéochimiques lors de la remise en suspension de sédiments ne permettent alors pas de conclure quant à l'importance de la contribution microbienne sur ces transferts. Ainsi, une seconde expérience consistant en des stérilisations physiques a été réalisée pour quantifier les contributions microbiennes. De plus, cette expérience a consisté à stériliser sélectivement le sédiment et/ou l'eau de mer, afin d'estimer les contributions respectives des communautés benthiques et pélagiques. Cette nouvelle étude est également présentée sous la forme d'un article soumis (en avril 2020) dans la revue Chemosphere.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-
ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN
SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.3 *Abiotic reactions regulate metals behavior during sediment resuspension*

in seawater

Nicolas Layglon^{1*}, Benjamin Misson¹, Nicolas Gallois¹, Sébastien D'Onofrio¹, Véronique
Lenoble¹, Stéphane Mounier¹, Dario Omanović², Cédric Garnier¹

¹ Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, IRD, MIO, Marseille, France

² Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002
Zagreb, Croatia

* Corresponding author: nicolas.layglon@univ-tln.fr

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.3.1 *Abstract*

Although it is established that sediment resuspension leads to transfer of metals and induces a microbial response, the contribution of microbial communities in the geochemical transfers is still poorly documented. Sterilization technics are often used for various scientifically purposes but they are chosen with respect to their physical effect on natural matrices rather than for their harmlessness on geochemical transfers. This study was designed to ascertain the sediment autoclaving influence on redox equilibrium and transfer of metals during sediment resuspension experiments. In addition, it allowed us to quantify the microbial contributions on metals transfers, while evaluating the specific contributions of micro-organisms originating from the seawater or the sediment. Our results demonstrated that marine sediment autoclaving prior to mixing with seawater did not disrupt the behavior of metals in the seawater/sediment mixing over the 5 days of our experiment. Furthermore, the microbial activity had negligible influence on the variation of physico-chemical parameters or transfer of metals over the mixing time. Therefore, the sterilization of seawater and/or sediment is not needed when studying the transfer of metals.

Keywords

Marine sediment resuspension; Metals; Transfer processes; Microbial contribution; Sterilization method

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.3.2 Introduction

Over a hundred years, contaminants mobility at the solid/liquid interface was scrutinized, up to a recent focus on the behavior and fate of contaminants during seawater-sediment mixing (*Caille et al., 2003; Comber et al., 1996; Shipley et al., 2011; Zouch et al., 2018*). During such event, the dissolved concentration of metals is impacted by the abrupt change in redox potential, as well as the huge input of particles, sediment particles facing the change from a reducing to an oxidizing environment (*Caille et al., 2003; Dang et al., 2020; Shipley et al., 2011*). In addition, sediment resuspension induces different microbial responses within hours to months, as demonstrated by studies focusing on the dynamics of phytoplankton (*Coclet et al., 2018; Lafabrie et al., 2013*) as well as by studies focusing on the structure and functional properties of the prokaryotic community (*Galand et al., 2016; Störmer et al., 2013; Won et al., 2017; Zouch et al., 2018*). Through such responses, the metabolic ability of microbial communities to contribute to transfers and transformations of both major and trace elements is now well known, but the relative importance of these biotic drivers compared to abiotic ones remains to be determined, especially for trace metals. Researchers have recently been trying to tackle the global contribution of microorganisms in sediment and water mixes by getting rid of microorganisms (*Berns et al., 2008; Zouch et al., 2018*). No information is available in the literature about the specific contributions of initially planktonic and benthic microorganisms on metals transfers in the mixing. Planktonic active microbes can react very quickly to the large input of organic matter and nutrients in oxic water (*Coclet et al., 2018; Lafabrie et al., 2013; Schäfer et al., 2001*). On the other hand, one could expect the microbial flora of anoxic sediment to be largely inhibited by resuspension in oxic waters, with only dormant aerobic bacteria being able to develop after reactivation. Therefore, different successive microbial contributions to metals transfer over time are expected to occur when sediment and water are mixed.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

However, geochemical changes raised by sterilization techniques appear as a major scientific obstacle, as recently revealed for a broadly employed inorganic poison, sodium azide (*Layglon et al., 2020b*). Physical techniques (autoclaving and gamma irradiation) were defined as matrix destroyers, increasing surface area of clays as well as significantly altering the organic matter structure (*Berns et al., 2008; Kelsey et al., 2010; McNamara et al., 2003*), but their impact onto metals transfers during seawater-sediment mixing has not been documented yet.

The present study aimed, first, at evaluating the influence of sediment autoclaving on metals transfers after mixing with seawater and then at quantifying the contribution of benthic and planktonic microbes on metal transfers during the resuspension of marine sediment in seawater. For that purpose, four different resuspension experiments were conducted: (1) a control experiment with unprocessed seawater and sediment, (2) both compartments were sterilized prior to mixing in order to evaluate the whole microbial contribution on such transfers and (3 and 4) selective sterilizations of these two compartments were performed in order to separate the microbial contribution coming from microorganisms originating respectively from seawater and sediment. Dissolved oxygen concentrations, pH, Eh and dissolved metals concentrations were measured after several contact time up to five days.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.3.3 Methods

V.3.3.1 Sampling and samples pre-treatment

For the purpose of this work, the sediment was sampled in an enclosed area of Toulon Bay (in the naval harbour coordinates 43.11454 N, 5.885418 E), ensuring the sampling of heavily-contaminated fine sediment (*Cossa et al., 2017; Misson et al., 2016; Wafo et al., 2016*). The sediment core was sampled with an Uwitec interface corer equipped with PVC® tubes of 90 mm in diameter. The first 30 cm of the sediment core was homogenized under inert atmosphere, in order to prepare a composite sediment.

In addition, seawater was sampled in a less contaminated part of the bay (43.08528 N, 6.02002 E). Twenty-five litres of seawater were sampled on top of the water column (-0.5 m) using a 4.2 L horizontal van Dorn type water sampler (Wildco, model Beta). Collected seawater was stored at ambient temperature into a clean 25 L LDPE bottle (Nalgene) previously rinsed three times with water from the site. The experiments were conducted within 4h.

All materials (sampling devices, bottles, tanks, filters and syringes) were previously acid-cleaned (10% v/v HCl, pro analysis, Fisher Scientific) and fully rinsed with Milli-Q water (18.2 MΩ, Millipore) in the laboratory to avoid contamination.

V.3.3.2 Laboratory resuspension experiments

This work was carried out in order to study to what extent microbial activity can impact geochemical transfers during sediment resuspension events. The remobilization of metals during sediment resuspension in seawater was evaluated with 4 different conditions. First sediment and seawater remained unprocessed to assess the geochemical remobilization in natural samples (later referred as “control condition”). Then both sediment and seawater were sterilized to get rid of all microorganisms and only assess the abiotic contribution in the geochemical transfers (later referred as all sterilized). In a third condition, the sediment was

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

sterilized while the seawater remained unprocessed (later referred as sterilized sediment) to assess the microbial contribution from benthic microorganisms by comparison to control condition. In a fourth condition, the seawater was sterilized while the sediment remained unprocessed (later referred as “sterilized seawater”) to assess the planktonic microbial contribution by comparison to control condition.

Seawater sterilization was ensured by two successive filtrations using syringe filters (0.2 µm cellulose acetate filters) (*Black et al., 2012; Laturnus et al., 2000; Pouliquen et al., 2007*) while sediment sterilization was performed by autoclaving sediment twice for 20 minutes, observing a cooling period until the sediment were at room temperature after each operation (*Otte et al., 2018; Tuominen, 1994*). Precautions were taken to minimize both microbial and chemical contaminations during the experiments by using sterile material and by sampling and manipulating under a clean laminar flow hood.

As our sterilization protocols might not be perfect and considering that the development of residual microbes after sterilization would take place after a lag time, the experiments were carried out only on short time scale to limit the risk induced by the late development of residual microorganisms. Cabrol et al. (*2017*) demonstrated in similar experiments but without sterilization that the density of free-living prokaryotes was still increasing after four days. Thus, the experiments were stopped after 5 days to focus on the normal development period of microorganisms in the mixing.

For each condition, the sediment was mixed with the seawater (with a ratio corresponding to 2.5 g of wet sediment for 1 L of seawater, i.e. ~ 1.2 g of dry sediment for 1 L of seawater) into 1 L FEP bottles. All experiments were performed in triplicates. All the bottles were submitted to continuous overhead shaking (15 rpm; Heidolph Reax 20) in an opaque box to prevent sunlight influence. Water-sediment mixture was sub-sampled after 30 min, 1 hour, 1, 2, 3, 4 and 5 days of contact time.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

Each sub-sample was filtered through a 0.2 μm cellulose acetate syringe filter (Sartorius) and stored into HDPE bottles, acidified to 0.2% HNO_3 s.p. (Merck) and kept at ambient temperature until the analysis of dissolved trace metal concentrations.

The same mixtures were reproduced in parallel, in 1 L HDPE bottles in order to monitor pH, the redox potential (Eh) and the dissolved oxygen through the experiment, avoiding any contamination in FEP bottles. For that, we used PHC101 and MTC101 multi-parameter probes (Hach).

Daily aeration was ensured to avoid oxygen-depletion-related variations in the experiment by opening HDPE and FEP bottles few minutes.

V.3.3.3 Chemical analyses

The concentrations of dissolved Al, As, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn were measured by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (Element 2, HR ICP-MS, Thermo), with a 10-fold dilution for seawater samples to reduce salt-matrix effect. All samples were spiked with an Internal Standard (Indium). A certified reference material (CASS-5, Nearshore seawater reference material for metals, National Research Council Canada) was used as a quality control of HR ICP-MS measurements. Two separate CASS-5 control samples were measured after every 10-15 samples, giving at the end 6-10 of control measurements (depending on the sequence length). Matrix matching calibration (in 10-fold diluted CASS-5 sample) was used for concentration quantification. Determined concentrations of metals in CASS-5 sample were within 10% of the certified values.

V.3.3.4 Statistical analyses

The influences of sterilization conditions and contact time on metals transfers were assessed through two-way repeated measure ANOVA and pairwise comparisons. The p-value

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

was adjusted with Bonferroni method. Correlations between dissolved metals concentrations were assessed by Spearman's correlation tests. All statistical analyses and heatmap visualizations were performed using RStudio (R Core Team, 2015) and packages agricolae, ggpubr, gridExtra, Hmisc, reshape2, rstatix and stats.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.3.4 Results and Discussions

V.3.4.1 Physico-chemical parameters short-term variations are not linked to microbial activities

In the control experiment, pH significantly decreased over time (p-value = 2.17×10^{-10}) from a starting value of 7.99 to a final value of 7.76 (*Figure V.3-1 A*). Eh decreased over time up to 4 days (p-value = 1.18×10^{-6}) from a starting value of 180 mV to a final value of 154 mV (*Figure V.3-1 B*). This Eh decrease could be due to reduced species input with sediment addition. At the end of the experiment (after 5 days of mixing) the Eh value returned to the initial value (p-value > 0.05) (*Figure V.3-1 B*), probably due to regular aeration of the mixes. Such results were already reported in biotic sediment/seawater mixing experiments (*Cabrol et al., 2017; Dang et al., 2014b; Pía Di Nanno et al., 2007; Zouch et al., 2018*). The pH decrease over the time was presumed to be due to the development/respiration of microorganisms having suddenly access to a large pool of bioavailable organic matter (*Dang et al., 2020*). Although a microbial activity could have led to dissolved oxygen depletion (*Moriarty, 1997*), in our experiments O₂ didn't significantly vary (p-value > 0.05) and remained within the range 8.58 to 8.84 mg.L⁻¹ (*Figure V.3-1 C*), showing that the daily opening of the bottles during our experiment was sufficient to prevent microbial inhibition by oxygen depletion.

The results obtained in the two conditions where sediment was autoclaved showed no statistical difference (p-value > 0.05) compared to the control condition. Such observation tends to demonstrate that sediment autoclaving did not disrupt the processes controlling pH, Eh and O₂ variations in this study.

Furthermore, the results obtained with the selective sterilizations showed that sterilization of sediment and/or seawater did not affect the variation of pH, Eh and O₂ too (p-value > 0.05). This conclusion, implying that the variation of pH and Eh is mainly due to abiotic

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

processes, is in agreement with a previous work conducted with a different sterilization method (autoclaving and inorganic poison) and sediment originating from the same bay (*Layglon et al., 2020*). Thereafter, the pH decrease, commonly recorded during sediment resuspension experiments could be linked to the increasing concentration of dissolved acid substances through abiotic processes rather than to microbial mineralization of organic substrates. Further confrontation of this result to the resuspension of a wide panel of sediment quality is however required to confirm this hypothesis.

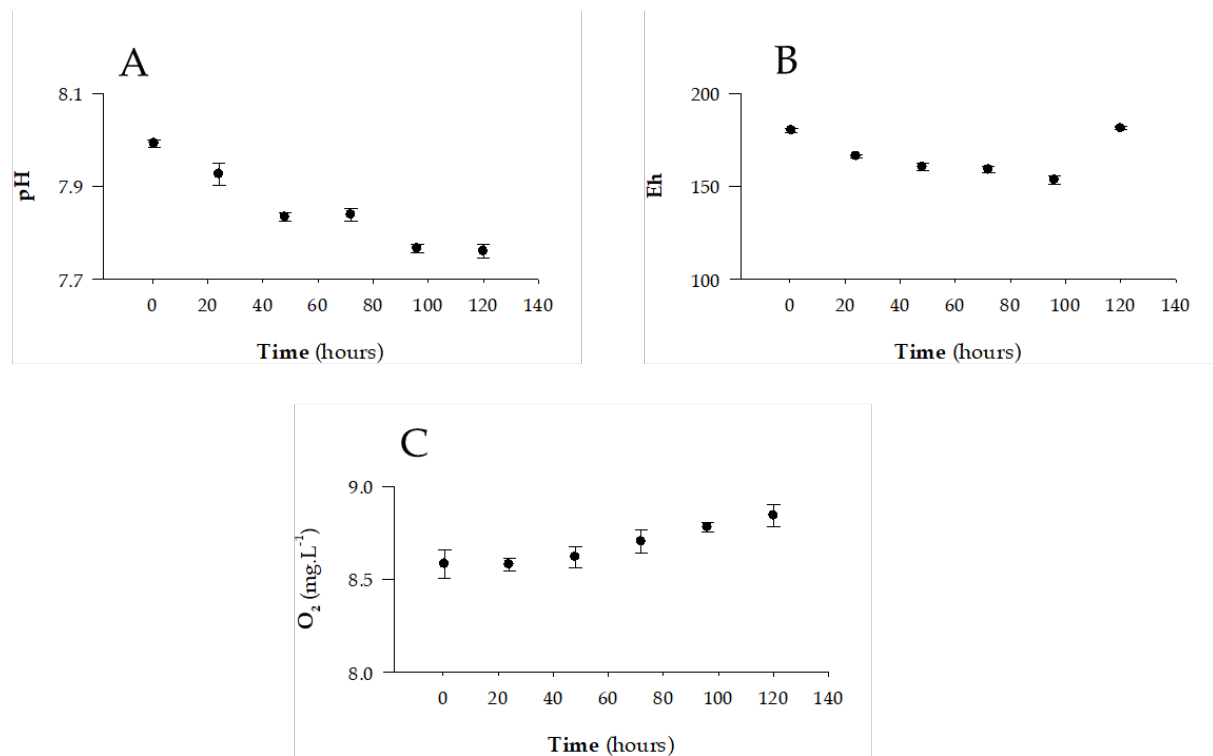


Figure V.3-1 : Variation of pH (A), Eh (B) and O₂ (C) during the seawater/sediment mixing in the control condition. Only control condition is represented since there was no significant difference between conditions over time and since points were largely overlapping.

V.3.4.2 Transfer of metals are mostly due to abiotic processes during sediment resuspension

During sediment resuspension in the water column, metals may either remain undisturbed by the mixing, or undergo transfers consisting in a removal by or a desorption

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

from particles (*Calmano et al., 1993b; Dang et al., 2020, 2015b; Layglon et al., 2020b*). Such processes are element dependent and follow different kinetics (*Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018*).

In the control condition, three groups of metals showing three behaviors over time were identified through correlation analysis (*Supplementary information (p.219)*). The first group gathered metals whose dissolved concentration increased over time: Al, Ba, Co, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, U and Zn (a representative example is presented in *Figure V.3-2 A*). Such progressive desorption was previously attributed to sulfide oxidation and organic matter mineralization (*Dang et al., 2020; Layglon et al., 2020b; Monnin et al., 2018; Saulnier and Mucci, 1999*). The oxidation of sulfide phase was attributed to the extended aeration of the sediment, therefore such oxidation was mostly attributed to abiotic processes (*Caille et al., 2003*). The organic matter oxidation/mineralization was mostly attributed to microbial activity which is enhanced when organic matter is released from anoxic to oxic media (*Aller, 1998b; Bastviken et al., 2004; Hulthe et al., 1998*).

The second group gathered metals whose dissolved concentration decreased over time: Cr, Fe and Ti (a representative example is presented in *Figure V.3-2 B*). During resuspension, such decrease (adsorption) could mostly be due to the addition of carrier phases with sediment addition as well as Fe oxy-hydroxides precipitation (*Dang et al., 2020; Layglon et al., 2020b*). Over time, Fe and Mn generally spontaneously and abiotically precipitate under oxy-hydroxides forms in presence of oxygen (*Atkinson et al., 2007; Dang et al., 2020; Hirst and Aston, 1983; Monnin et al., 2018; Vdović et al., 2006; Vidal-Durà et al., 2018*). However, in our experiment, dissolved Mn did not decrease over time, its dynamic differs from Fe.

The third group gathered metals whose dissolved concentration did not appear to change significantly over time: As, V, Rb, Sr, Li (a representative example is presented in

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

Figure V.3-2 C, metals with the same behavior over time are presented in [Supplementary information \(p.219\)](#).

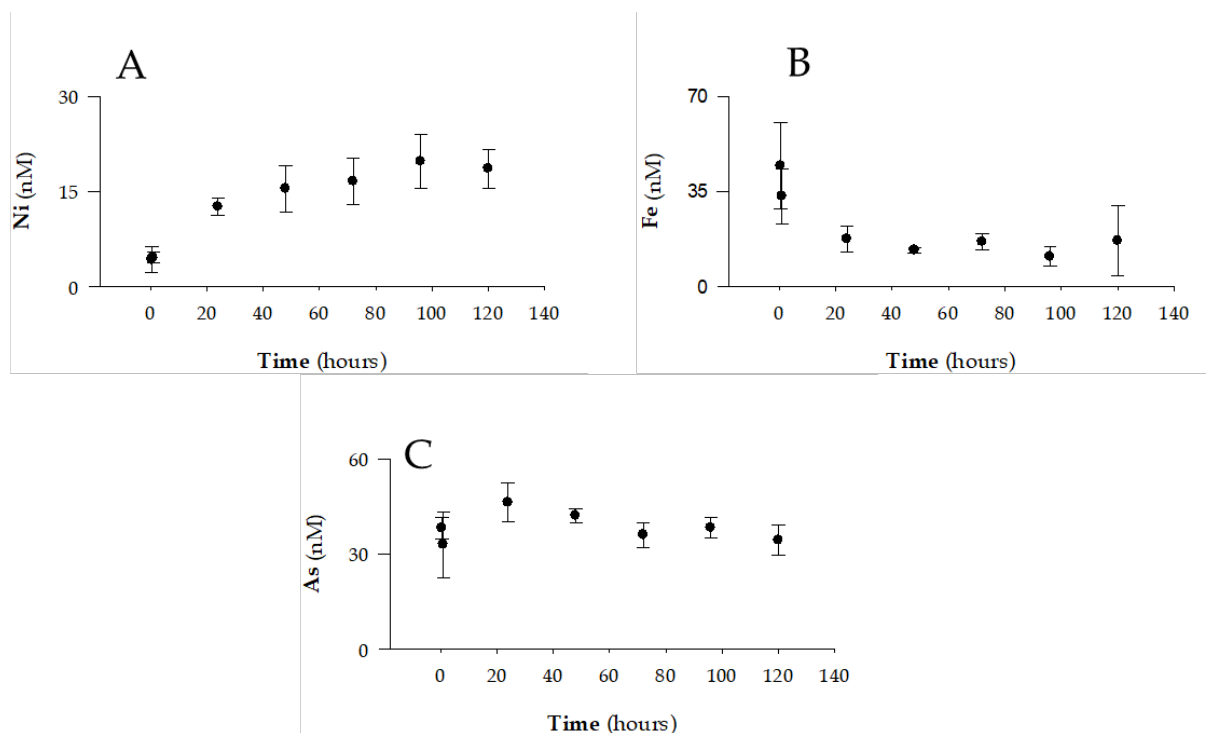


Figure V.3-2 : Metals whose dissolved concentrations increased (A), decreased (B), and remained unchanged (C) in the control condition after 30 min, 1 h, 1, 2, 3, 4 and 5 days of resuspension experiment. The metals displayed here belong to larger groups discriminated statistically in SI. Only control condition is represented since there was no significant difference between conditions over time and since points were largely overlapping.

In the two conditions where sediment was sterilized, the behavior of the metals tested (except Mn) showed no statistical difference when compared to control condition whatever the sampling time ($p\text{-value} > 0.05$). This is in contradiction with the observations of Chifflet et al. (2019) who showed that autoclaving sediment/seawater mix strongly impacted the dissolved concentration of several metals. However, since autoclaving is based on an increase in temperature and pressure, and as the solubility constant depends on temperature and pressure as well as sediment/seawater ratio, an increase in solubilization of the metals at high temperatures may have introduced some equilibrium changes. That's why in order to study the

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

microbial contribution on the geochemical transfer of metals, sediment should be autoclaved separately prior to mixing in seawater to reduce temperature and pressure impact. Although sediment alterations are inevitable by autoclaving, this study tends to demonstrate that separate sterilization avoids altering the transfers.

Although autoclaving sediment is a disparaged method, it seems to be much more appropriate, when studying metals transfers during sediment resuspension experiments, than the use of azide as demonstrated previously (*Layglon et al., 2020b*).

Mn was the only impacted element by sediment sterilization. Indeed, dissolved Mn concentration were higher in the mixing after three days in experiments where the sediment was sterilized (p-value = $4.19\text{e-}14$) (*Figure V.3-3*). At the moment we do not have reasonable explanation of what caused such differentiation between control condition and condition where sediment was sterilized because all other parameters which could lead to the different Mn release were the same in experiment where the sediment was autoclaved and the control condition. Higher dissolved Mn concentration after autoclaving was already observed by Wolf et al. (1989) and it was ascribed to the enhanced Mn oxides dissolution due to the autoclave treatment. Reduction of Mn oxides related to organic matter degradation by bacteria as described by Magen et al. (2011) is excluded in our case because such mechanism was associated to anaerobic conditions, whereas our samples were fully oxygenated. Furthermore, selective extraction revealed that Mn in our samples is mainly in the form of sulfide and not oxide (*Layglon et al., in prep*). Additional experiments would be needed to resolve the observed Mn behavior. It should be noted that the sterilization of seawater only did not affect the dissolved concentration of Mn when compared to the control condition (p-value > 0.05).

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

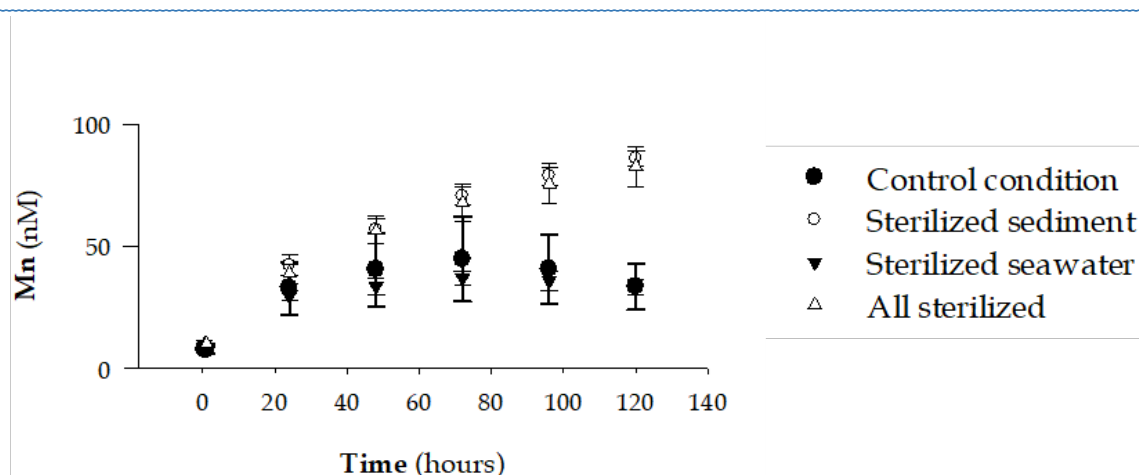


Figure V.3-3 : Variation of dissolved Mn during the seawater/sediment mixing throughout different sterilization conditions after 30 min, 1 h, 1, 2, 3, 4 and 5 days of mixing.

The results obtained with the selective sterilizations showed that the sterilization of sediment and/or seawater did not affect the behavior of metals (except Mn when sediment was autoclaved) in our experiments ($p\text{-value} > 0.05$). Hence, results revealed that the bacterial activity on the geochemical transfer of the metals could be negligible during short term mixing (5 days) when compared to the influence of abiotic processes.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.3.5 Conclusion

The present study clearly reports an absence of disturbance of both the physico-chemical parameters and geochemical transfers in sediment/seawater mixing after sediment autoclaving. In addition, results suggest that the decrease in pH, hitherto proposed as being the result of the degradation of organic matter by microbial activity generating acid substances, could ultimately largely result from abiotic processes. Furthermore, this work tends to demonstrate that the microbial influence on metals behavior remains negligible, metals transfers between sediment particles and water mainly relying on abiotic processes within the first days. Similar studies carried out with sediments of various quality and various microbial communities should be investigated to assess the generality of these results. In addition, even though the dissolved concentration in the mixing was not affected by the different sterilizations, the evaluation of the speciation of metals that might be modified by the absence of micro-organisms should be investigated.

V.3.6 *Supplementary information*

In order to have a quick overview of metals having the same behavior over the 5 days of experiment in the control condition (i.e. sediment and water continuous mixing at a ratio of 1 g.L⁻¹ eq. DW), Spearman's correlation tests were performed from 21 measurements corresponding to 7 triplicated sampling times. The heatmap correlation clearly showed three main groups, one with the metals ranging from Mo to Pb, a second with the metals ranging from Rb to V and a third one with those ranging from Ti to Fe. The first cluster corresponded to metals whose concentration was increasing over time during the seawater-sediment mixing experiment. The second main cluster represented the metals whose dissolved concentration didn't change while the third one represented the metals whose dissolved concentration decreased over time.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

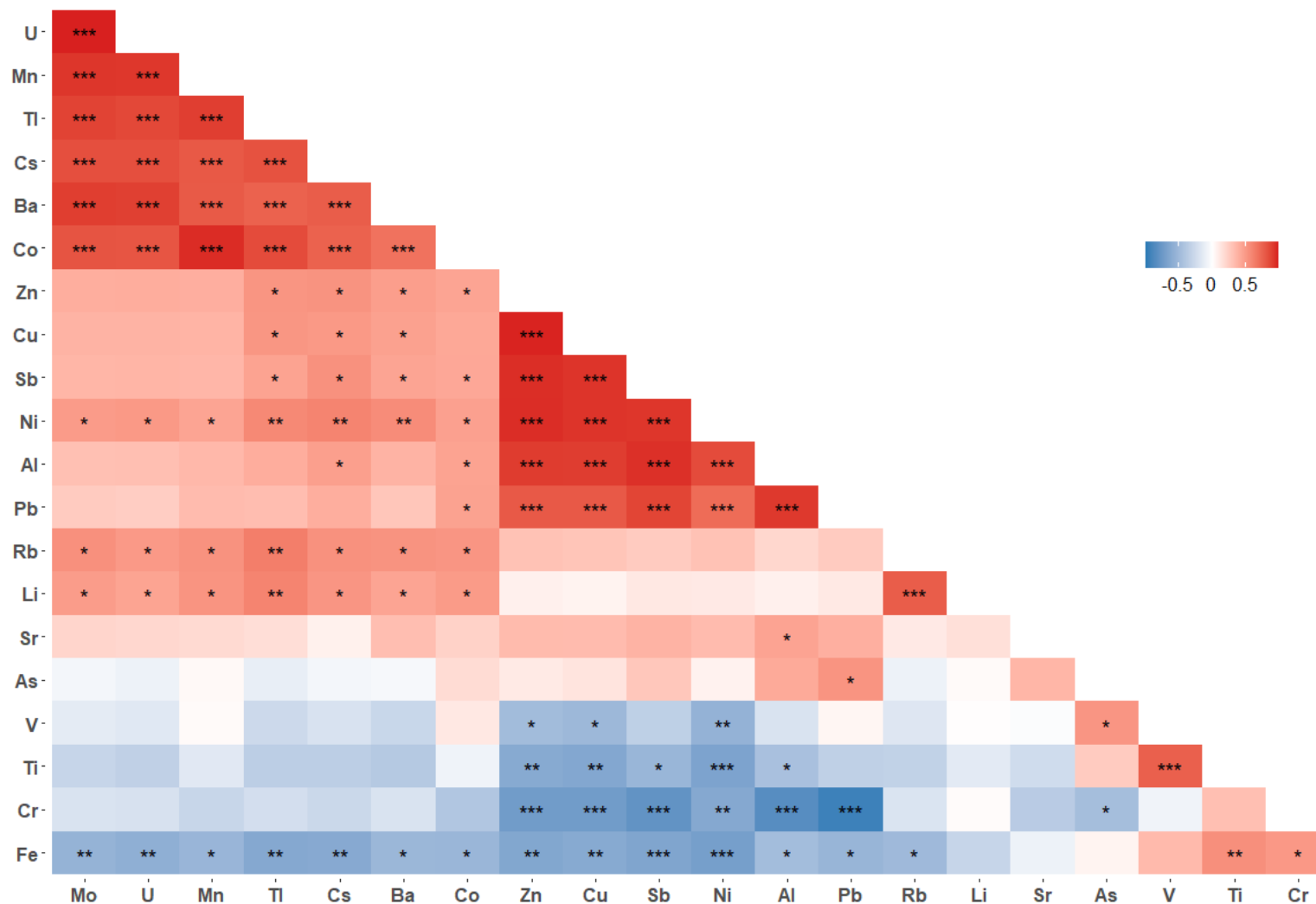


Figure SI. 7 : Heatmap of correlation intensity between studied metals in the control condition. The color scale corresponds to Spearman's correlation coefficients. 1, 2 and 3 stars represent a pvalue <0.05, <0.01 and <0.001 respectively.

CHAPITRE V : EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES MICRO-ORGANISMES SUR LES TRANSFERTS GEOCHIMIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE SEDIMENT CONTAMINES

V.4 Bilan du chapitre

Le présent chapitre a permis de démontrer que l'utilisation de l'azide de sodium pour s'affranchir de la contribution microbienne dans les transferts géochimiques liés à la remise en suspension de sédiments dans de l'eau de mer devrait être reconsidérée. En effet, les résultats obtenus lors de cette thèse, ont clairement mis en évidence la modification des paramètres physico-chimiques liés à la présence d'azide, comme l'augmentation de la solubilité du carbone organique ainsi que l'augmentation de la formation de phases porteuses (i.e. oxydes). En modifiant ces paramètres, la présence de NaN_3 perturbe les transferts des métaux traces étudiés. Les expériences ont été menées avec des sédiments réducteurs, il reste à définir si le même effet sera observé pour des sédiments oxydiques. La seconde partie de ce chapitre a, quant à elle, démontré que l'autoclavage des sédiments seuls, avant mélange dans l'eau de mer, ne modifiait les transferts de métaux qu'à la marge. En effet, seul le comportement du Mn semble influencé durant les expériences. Les résultats de ces stérilisations partielles ont toutefois permis de mettre en évidence que la contribution microbienne sur les transferts géochimiques était négligeable durant quelques jours de mélange. Puisque les communautés benthiques et planctoniques ne semblent pas contribuer de manière significative sur le transfert des ETMMs, la dominance des facteurs de contrôle abiotiques est suggérée. Toutefois, afin de généraliser ces observations, l'étude de la contribution microbienne devrait être élargie à une large variété de sédiments.

CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE

VI.1 Rappel des objectifs de la thèse

Dans un contexte général de forte anthropisation du milieu côtier pouvant générer des situations portuaires variées, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'apporter des éléments de réponses relatifs aux liens entre les caractéristiques du sédiment, le contexte portuaire et le comportement des ETMMs lors d'évènements de remise en suspension de sédiments.

Le premier objectif de ces travaux a consisté à caractériser l'impact de différents contextes portuaires sur (1) l'avancement de la séquence diagénétique, (2) le vieillissement de la matière organique et (3) le partitionnement des ETMMs sur les différentes phases porteuses du sédiment. Le second objectif a porté sur la compréhension des paramètres physico-chimiques affectant le comportement des ETMMs lors d'évènements de remise en suspension de sédiments contaminés ayant des caractéristiques différentes. Le troisième objectif a visé à évaluer la contribution microbienne sur les transferts géochimiques des ETMMs lors d'évènements de remise en suspension.

Pour répondre aux objectifs de cette thèse, plusieurs campagnes de terrain en France et en Italie (*i.e.* prélèvement de carottes sédimentaires et d'eau de mer, suivi mensuel à long-terme) ainsi que des expérimentations en laboratoire ont été effectuées. Ces deux approches complémentaires, ainsi que la diversité de techniques analytiques utilisées (*i.e.* extraction des ETMMs liés aux différentes phases porteuses, quantification des métaux traces dans l'eau interstitielle et dans la fraction particulaire du sédiment ainsi que dans l'eau de mer, par voltamétrie et ICP-MS, analyse de la qualité de la matière organique) ont permis d'apporter un ensemble d'éléments nouveaux vis-à-vis du comportement des ETMMs en zones côtières soumises à une forte anthropisation.

VI.2 *Synthèse des principaux résultats obtenus au cours de la thèse*

L'étude géochimique approfondie des carottes sédimentaires prélevées dans les trois ports pilotes du projet a permis de mettre en évidence une variété de caractéristiques sédimentaires induite par une variété de contextes portuaires. Les activités anthropiques exercées au niveau des zones portuaires peuvent ainsi modifier la séquence diagénétique et altérer notre perception du vieillissement de la matière organique. Ces modifications peuvent moduler la mobilité des ETMMs lors d'évènements de remises en suspension.

L'étude du comportement des ETMMs au cours de la remise en suspension de sédiment a été effectuée en deux temps. Dans un premier temps, le suivi à long terme d'une opération de dragage a permis d'observer l'impact du stockage de sédiment en mer dans un géotextile. En effet, une augmentation significative de Pb dissous a été observée à courte et longue distance de la zone de stockage (quelques mètres à quelques kilomètres) durant la période de dragage. De plus, la fraction de Pb DGT-labile a significativement augmenté, générant un risque potentiel pour le biota. En revanche, la concentration en Cu dissous n'a pas significativement varié entre la période de dragage et la période de référence. Dans un second temps, des expériences de remise en suspension en laboratoire ont été effectuées afin de mieux appréhender le comportement de Cu et Pb. Les résultats obtenus au cours des expériences de remobilisation ont permis de généraliser la dynamique de Cu, Cd et Pb au travers de trois sites soumis à des contextes portuaires variés (*Figure VI.2-1*).

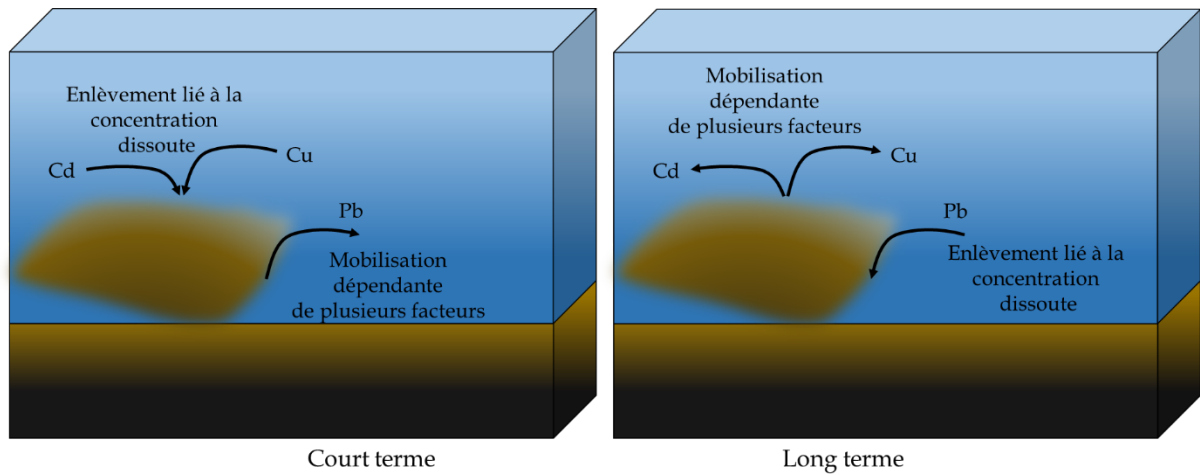


Figure VI.2-1 : Comportement de Cu, Cd et Pb lors d'un mélange eau-sédiment à court et long terme.

A court terme (dès les premières minutes de mélange), Cu et Cd subissent un enlèvement fort sur les particules, puis ils sont remobilisés vers le dissous à long terme (à partir de quelques heures) (*Figure VI.2-1*). Le comportement de Pb est à l'opposé, en effet, il est tout d'abord mobilisé à court terme vers le dissous (entre 3 heures et 2 jours) avant d'être enlevé sur les particules à long terme (entre 2 jours et 2 semaines). Par ailleurs, la durée des processus de transfert de Fe et Mn était dépendante des échantillons utilisés. Principalement Fe et Mn étaient d'abord mobilisés vers le dissous avant d'être enlevés sous formes particulières. Pour l'ensemble des cinq éléments étudiés, l'amplitude des transferts était spécifique pour chaque site. L'amplitude d'enlèvement semble être liée à la concentration en éléments dissous présent dans l'eau de mer (*Figure VI.2-1*). L'amplitude de mobilisation des ETMMs paraît être à la fois liée à la teneur en métal dans le sédiment, à la valeur du pH, la quantité et la qualité de la matière organique dissoute. La distribution des métaux sur les phases porteuses ne semble pas influencer l'amplitude de désorption des métaux (*Figure VI.2-1*).

De nombreux paramètres peuvent impacter l'amplitude de mobilisation des ETMMs vers le dissous et les microorganismes semblent pouvoir intervenir dans ces transferts. Toutefois, leur contribution quantitative dans les transferts lors d'une remise en suspension

restait à déterminer. Les études portant sur les stérilisations physiques ont montré une destruction de la matrice, tandis que les stérilisations chimiques ne semblent pas impacter la nature du sédiment. L'azide de sodium est un poison inorganique largement utilisé en géochimie pour inhiber l'activité microbienne. Toutefois, aucune étude n'avait démontré sa passivité vis-à-vis des transferts géochimiques. De ce fait, le rôle de l'azide de sodium sur les transferts des ETMMs a été étudié. Les résultats ont montré que le pouvoir oxydant de l'azide de sodium altère les transferts et rend donc impossible l'évaluation de la contribution microbienne sur ces transferts. Bien que les stérilisations physiques puissent dénaturer la matrice, leur impact sur le transfert des ETMMs au cours d'un mélange eau-sédiment n'avait pas été démontré. Ainsi, des expériences de remise en suspension ont été effectuées en stérilisant physiquement le sédiment et/ou l'eau de mer. Les résultats obtenus ont montré que la contribution des microorganismes est finalement négligeable durant les 5 premiers jours de mélange dans nos conditions expérimentales. De ce fait, les transferts géochimiques des ETMMs sont principalement influencés par les paramètres abiotiques dans les temps courts.

Dans cette discussion générale, l'impact des activités portuaires sur la mobilité des ETMMs sera développé, avant de discuter des avantages et des limites des approches utilisées. Par la suite, une comparaison entre les observations de terrain et les résultats obtenus en laboratoire sera effectuée. Enfin, les liens entre remise en suspension de sédiments et dynamiques microbiennes seront abordés.

VI.3 *Impact des activités portuaires sur la mobilité des ETMMs*

Parmi les sites étudiés, l'un d'eux se situait au niveau d'une zone de mytilliculture. Cette activité génère une matière organique particulière (MOP) fraîche ayant des caractéristiques différentes de celles apportées par les rivières ou encore les dépôts atmosphériques. De plus, la quantité de matière déposée est plus abondante. Le changement de qualité de la matière organique ainsi que l'augmentation de sa quantité modulent ses capacités de complexation avec les ETMMs. L'augmentation de MOP génère une

augmentation des sites de sorption disponibles pour les métaux, on peut ainsi s'attendre à une mobilisation de la phase particulaire vers la phase dissoute plus faible pour les éléments liés à la MOP lors de la remise en suspension de sédiments issus d'une zone de mytilliculture (*Figure VI.3-1*). Cela ne signifie pas que le risque envers le biota est plus limité. En effet, les organismes filtreurs accumulent les ETMMs dissous mais aussi particulaire (*Lee et al., 2015; Zimmermann and Sures, 2018*).

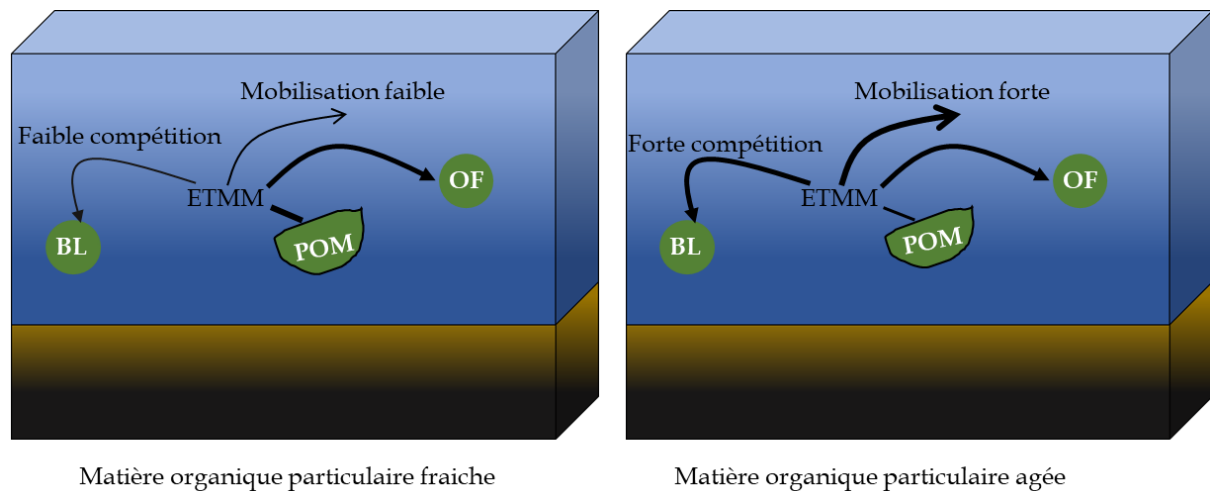


Figure VI.3-1 : Représentation schématique de l'impact de la qualité et quantité de la matière organique sur la mobilisation des ETMMs. Dans le schéma OF représente les organismes filtreurs, POM représente la matière organique particulaire et BL représente les ligand biotiques.

Dans un autre site étudié, le sédiment a été remanié deux ans auparavant. Des perturbations dans la séquence diagénétique et dans le vieillissement de la matière organique ont été observées. La matière organique présente dans un sédiment ayant été remanié a déjà été minéralisée et transformée par l'activité microbienne. Lors de son vieillissement, la matière organique devient plus humifiée, possède ainsi moins de groupes carboxyle et donc moins de site de sorption (*Güngör and Bekbölet, 2010*) (*Figure VI.3-1*). Ainsi, on peut s'attendre à une mobilisation plus importante des éléments liés à la MO lors de la remise en suspension de sédiments clappé. L'augmentation de la mobilisation des ETMMs augmente ainsi le risque pour le biota (*Figure VI.3-1*). Généralement les ETMMs dissous sont considérés comme étant la fraction bioassimilable. Ainsi, le remaniement de sédiment devrait augmenter le risque de

transfert des ETMMs vers le biota. De plus, si les ETMMs possèdent une affinité plus faible pour la MO provenant d'un sédiment remanié, alors le BLM (Biotic ligand model) laisse entrevoir une seconde source de transfert vers le biota. En effet, si les constantes de complexation des ETMMs avec la MO sont faibles, la probabilité de transfert des ETMMs particuliers vers les organismes vivants augmente (*Paquin et al., 2002*). De ce fait, le risque d'accumulation des ETMMs par le biota semble être plus élevé lors d'une remise en suspension de sédiment remanié.

VI.4 Opérations de terrain versus expérimentations en laboratoire

Au cours de ces travaux de thèse, un suivi à long-terme d'une opération de dragage a pu être effectué dans la rade de Toulon. Les opérations de terrain représentent des opportunités exceptionnelles permettant d'observer le comportement des éléments considérés dans leur environnement naturel en intégrant toute sa complexité. Elles sont généralement vouées à observer, analyser, décrire des comportements et valider des théories, plutôt qu'essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu qui sont généralement nombreux et complexes. Bien que les suivis *in situ* permettent de prendre en compte l'ensemble des facteurs influençant le comportement des ETMMs, ils présentent de fortes contraintes. La logistique matérielle ainsi que l'accès au terrain rendent délicates ces opérations, qui nécessitent en plus des ressources humaines généralement importantes. Dans le cas d'une étude destinée à observer le comportement des ETMMs lors d'un événement de remise en suspension, l'hydrodynamique du système est un paramètre délicat à prendre en compte. En effet, l'hydrodynamique du système génère naturellement un effet de dilution par l'apport de masse d'eau du large présentant des concentrations en ETMMs plus faibles ainsi qu'un export des particules (*Dufresne, 2015; Mazoyer et al., 2020*). Ainsi, la quantité de particules remises en suspension en un lieu donné évolue très rapidement, rendant délicats le suivi du panache. Cet export de particules complique également l'évaluation de l'impact du dragage de sédiment. En effet, faut-il suivre la concentration dissoute au lieu de dragage ? Faut-il suivre le panache

de particules et quantifier les concentrations dissoutes au niveau du panache ? (*Figure VI.4-1*).

Dans le cas de l'utilisation d'un géotextile, à quelle fréquence faut-il échantillonner l'eau de mer pour permettre un bon diagnostic de l'impact du stockage en mer ? à quelle distance du géotextile faut-il échantillonner l'eau ? L'ensemble de ces questions posent problèmes pour permettre une vision globale des impacts et pour la collecte d'un ensemble de données permettant de représenter un modèle avec les observations de terrain. De plus, l'ensemble de ces questions interroge quant à une actualisation des normes législative vis-à-vis des opérations de dragage.

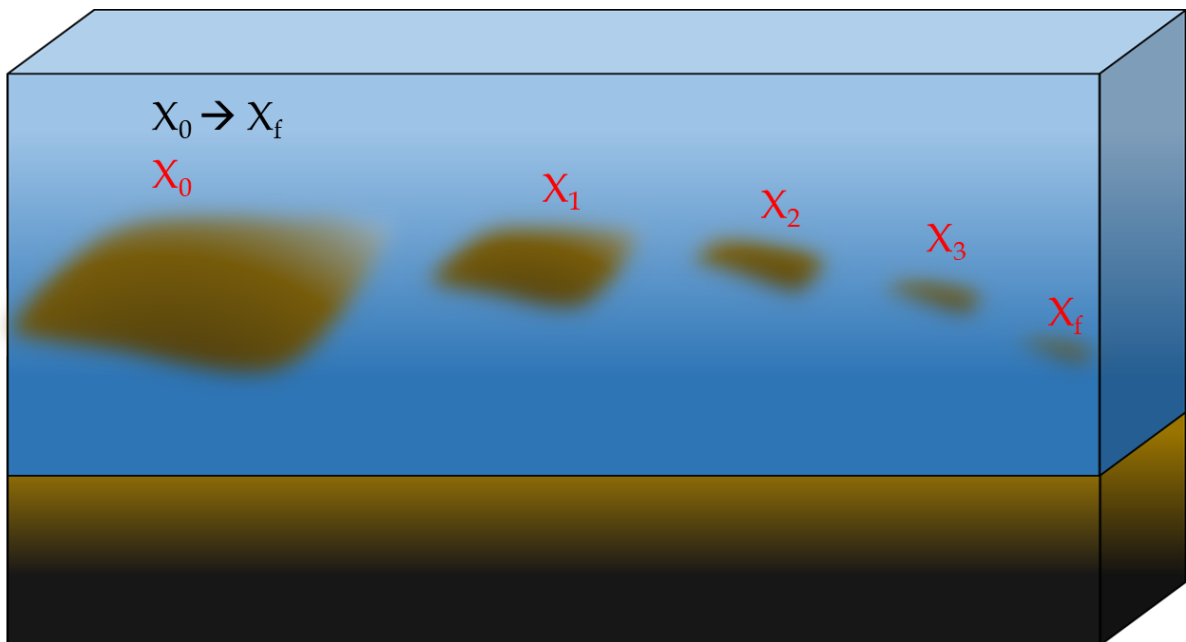


Figure VI.4-1 : Deux exemples de stratégie d'échantillonnage au cours du temps : prélèvements en un point fixe (noir) ou prélèvement au niveau du panache (rouge)

Lors d'un évènement de remise en suspension, le volume de sédiment impacté est dépendant de l'évènement considéré et peut être très important. Le lien entre la quantité de sédiment remis en suspension et le comportement des ETMMs n'est pour l'instant pas évident ni en termes de cinétique ni en termes d'amplitude de transfert (*Ciffroy et al., 2019; Dang et al., 2020; Monnin et al., 2018*). Ce faisant, l'impact d'une remise en suspension avec des

quantités de sédiment différentes pourrait engendrer des scénarii variés. Les études en milieu naturel sont ainsi entachées d'un certain nombre d'incertitudes.

Les expérimentations effectuées en laboratoire permettent de contrôler les différents facteurs pouvant influencer le comportement des ETMMs et amènent ainsi à mieux comprendre les différents processus impliqués dans les transferts géochimiques. Contrairement aux opérations *in situ* où la modification de la teneur en particules, induite par l'hydrodynamique du système, est un frein à la compréhension du comportement des ETMMs, les expérimentations en laboratoire permettent de toujours travailler avec les mêmes particules du début à la fin de l'expérience. Toutefois, l'absence des effets de dilution et de dispersion des particules remises en suspension ainsi que l'absence d'un apport de particules nouvelles au cours du temps modifient l'impact réel de la remise en suspension de sédiment sur la qualité chimique de l'eau en milieu naturel qui est très certainement différent en comparaison avec les expérimentations en laboratoire.

Les expérimentations en laboratoire reposent ainsi sur une simplification de certains facteurs naturels. Par exemple, au cours de cette thèse, l'agitation du mélange eau/sédiment a été sensiblement simplifiée, en conservant une agitation constante pendant 2 semaines. L'agitation continue des flacons d'échantillonnage maintient en perpétuelle suspension le sédiment dans l'eau de mer. Or les événements de remise en suspension ne génèrent pas une remise en suspension continue dans les environnements côtiers méditerranéens soumis à un faible marnage. Ainsi, l'absence de sédimentation des particules au cours des mélanges réalisés dans la thèse les place dans un environnement en permanence oxydant. Aussi, avec le ratio solide/liquide et la taille des flacons utilisés durant la thèse, il est peu probable que la sédimentation des particules puisse générer une couche de sédiment suffisamment importante conduisant, au cœur de cette couche, en une portion de sédiment devenant réducteur. Néanmoins, la sédimentation des particules, formerait une tranche de sédiment, réduisant alors la surface d'échange entre l'eau et les particules entraînant ainsi une diminution des

transferts d'ETMMs. Afin de permettre l'agitation du mélange eau-sédiment, les expérimentations en laboratoire ont été effectuées dans des flacons. L'agitation des particules pourrait causer leur fractionnement suite à leur collision avec les parois. Le fractionnement des particules engendre une diminution de leur taille avec une augmentation de la teneur en particules fines dans le milieu. Cette modification de taille influence la surface spécifique des particules, modifiant ainsi les taux d'adsorption/désorption des éléments (*Chen and Wang, 2007*). Aussi, afin d'estimer la variation de la taille des particules au cours du temps dans un mélange eau-sédiment, une expérience de remise en suspension additionnelle a été effectuée en triplicats avec chacun des 3 sédiments des ports pilotes. Ces expériences ont été faites dans des flacons FEP avec un ratio de 1 g de sédiment sec par litre d'eau de mer. La répartition granulométrique entre 0.02-2000 μm avec 65 fractions a été obtenue par diffraction laser (Mastersizer 2000, Malvern du laboratoire EPOC). Elle a été mesurée sur les sédiments bruts, puis au bout de 1 h, 24 h et 2 semaines de mélange. Les résultats ont clairement montré que la taille des particules au cours du mélange diminuait principalement durant la première heure de mélange (*Figure VI.4-2*). Il faut ainsi envisager que l'amplitude des transferts des ETMMs a été modifiée suite à la réduction de la taille des particules dans le mélange.

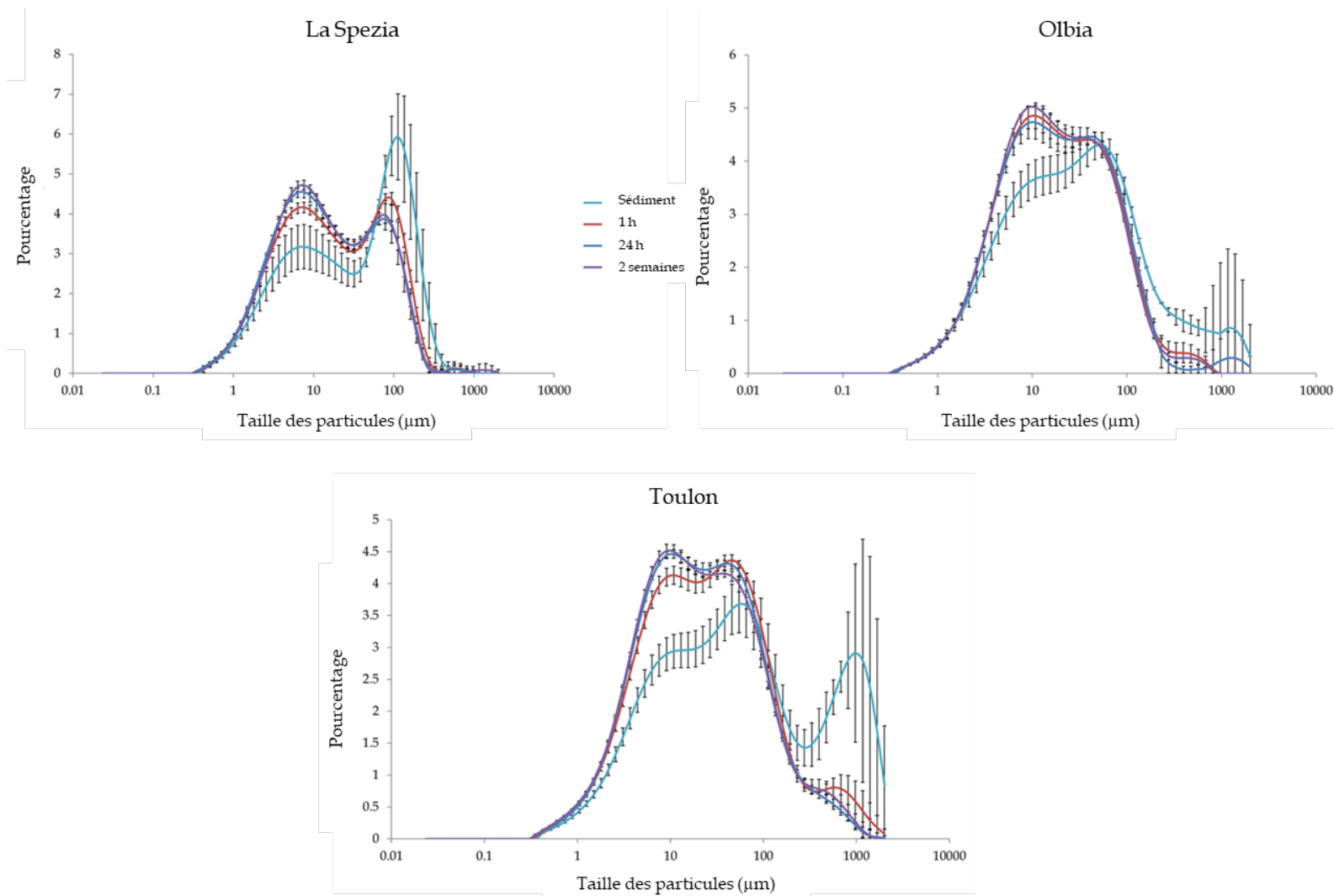


Figure VI.4-2 : Répartition granulométriques des classes de taille des sédiments bruts et après différents temps de mélanges. Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard obtenue à partir des triplicats d'expérimentation.

VI.5 *Explication des observations de terrain par des expérimentations en laboratoire*

Le comportement de Cu et Pb lors du mélange eau-sédiment a pu être étudié à la fois en laboratoire et à travers une étude de terrain. Le suivi à long-terme réalisé dans la rade de Toulon a montré l'efficacité de l'utilisation d'un géotextile pour empêcher la dispersion des particules et ainsi la contamination particulière de la colonne d'eau. Des expériences en laboratoire à relativement court terme (2 semaines) ont permis de faire certains parallèles avec les observations de l'opération de terrain réalisé à plus long terme.

VI.5.1 *Le comportement de Cu*

Les résultats de remise en suspension ont montré un rapide enlèvement de Cu dissous sur les particules dès les premières minutes de mélange. Cet enlèvement a été expliqué par la présence d'oxydes de fer et manganèse lors de l'ajout du sédiment. Après plusieurs heures de mélange, Cu était progressivement remobilisé vers le dissous. Dans l'expérience effectuée avec le sédiment de Toulon, au bout de deux semaines la concentration en Cu dissous était similaire à celle de l'eau de mer initiale.

La zone de dépôts de sédiment appelé IDuS (existant uniquement durant la période de dragage) était située à quelques mètres du point de prélèvement ODuS (situé en dehors du géotextile) qui permettait d'apprécier l'impact du dépôt de sédiment à très courte échelle. Aussi, on peut imaginer que, durant la période de référence (hors dragage), les concentrations en Cu dissous et total à l'emplacement d'IDuS devaient être similaires à celle mesurées à ODuS. Durant l'opération de dragage, les concentrations en Cu_D à IDuS étaient majoritairement (53% des prélèvements) inférieures à celles mesurées à OduS, elles même restant au niveau d'avant le dragage, ce qui montre une tendance à l'enlèvement de Cu sur les particules. Cette tendance est en adéquation avec les observations réalisées à l'échelle de quelques minutes à heures dans les expériences de laboratoire. Au contraire quelques fois (27% des prélèvements), les concentrations en Cu_D étaient supérieures à IDuS en comparaison avec

ODuS. Ces résultats suggèrent la désorption du Cu présent sur les particules suite à la remise en suspension de sédiment et semblent correspondre à la deuxième partie de la cinétique observée durant les expérimentations, à savoir une mobilisation du Cu vers la phase dissoute. La rapidité de l'enchaînement des processus contrôlant le comportement de Cu rend nécessaire la mise en place de suivi *in situ* avec une résolution beaucoup plus fine que celle de l'ordre du mois.

VI.5.2 Le comportement de Pb

Les expériences effectuées en laboratoire ont montré une libération de Pb_D suite à l'ajout de sédiment durant les premières heures de mélange. Après plusieurs jours de mélange, le Pb était finalement réadsorbé sur les particules. La concentration en Pb dissous restait cependant supérieure à l'eau de mer initiale dans le mélange jusque 2 semaines.

Durant les opérations de dragage, les concentrations en Pb_D à IDuS étaient systématiquement supérieures à celle mesurées à ODuS montrant la désorption du Pb présent sur les particules de sédiment déposées. Ainsi, ces résultats sont cohérents avec la première phase de transfert, observée à court terme (entre 3 heures et 2 jours) lors de nos expériences de remises en suspension. Les particules présentent dans le géotextile sédimentaient, aussi l'enlèvement de Pb observé à long terme dans nos expériences (entre 2 jours et 2 semaines) n'a pas pu être observé lors de ce suivi de terrain. Ceci signifie que les particules présentent dans le géotextile devaient probablement sédimenter rapidement ne permettant d'apprécier que le processus rapide de désorption de Pb. L'accumulation de Pb dissous dans la colonne d'eau a engendré sa diffusion à longue distance (plusieurs kilomètres). Les concentrations en Pb-DGT labile mesurées ont montré une augmentation significative sur tous les sites étudiés durant la période de dragage. Cette augmentation de Pb-DGT labile suggère une plus forte biodisponibilité de Pb pour les organismes, montrant l'impact potentiel d'une activité de dragage sur l'environnement. Aussi, bien que le plomb fasse partie des substances prioritaires pour la caractérisation de l'état des eaux par la directive cadre sur l'eau (DCE), seules les

concentrations totales sont concernées par cette directive. De ce fait, il serait pertinent de réfléchir à rendre obligatoire l'étude des fractions biodisponibles des contaminants dans le milieu marin qui sont représentatives de l'impact sur le biota.

Les expériences en laboratoire ont contribué à améliorer la compréhension des processus ayant lieu lors de la remise en suspension de sédiments sur le terrain, notamment en montrant des tendances probablement généralisables pour les zones portuaires méditerranéennes. En contrepartie, les opérations *in situ* ont démontré la possibilité de transposer une partie de ces modèles, notamment les observations réalisées à très court terme après le mélange, des mécanismes de transferts des ETMMs lors d'une opération de dragage pourtant contrôlée grâce à la mise en place d'un géotextile. Aussi, ces résultats montrent l'importance de coupler les observations *in situ* avec les expérimentations en laboratoire.

VI.5.3 Bilan des comparaisons et suggestions d'amélioration des pratiques de dragage

Les résultats obtenus au cours de cette thèse devraient contribuer à aider les gestionnaires à planifier les opérations de dragage dans des conditions plus respectueuses de l'environnement. Aussi, bien que l'utilisation d'un géotextile limite l'impact sur l'écosystème en minimisant la diffusion des contaminants sous formes particulières, elle ne permet pas d'empêcher une dégradation du système suite à la contamination par le dissous. C'est pourquoi le stockage de sédiments devrait être effectué à terre, tout en mettant en place le traitement des eaux de ressuyage avant leur rejet dans le milieu marin. Toutefois, le stockage de sédiment en mer pourrait être amélioré en suivant les modèles décrits durant cette thèse. En effet, Cu est enlevé sur les particules durant les 7 première heures de mélange, tandis que la mobilisation de Pb devient significative au bout de 3 heures de mélange. Le stockage de sédiment dans un géotextile en mer pourrait ainsi être effectué sans générer une contamination du milieu importante (tout du moins pour Pb et Cu) en ne conservant que temporairement le

sédiment dragué (moins de 3 heures) dans le géotextile. De nombreux autres contaminants n'ont pas été étudiés et mériteraient de l'être avant de caler de nouvelles pratiques qui risqueraient de rapidement devenir caduques. C'est pourquoi, il paraîtrait pertinent de réfléchir à un ressuyage à terre des sédiments suivi du traitement des effluents afin de ne pas impacter le milieu naturel et ce sans être contraint par les délais imposés par le stockage en mer.

VI.6 *Effet de la remise en suspension de sédiment sur les microorganismes*

Dans nos expériences de remobilisation effectuées en stérilisant de manière sélective le sédiment et/ou l'eau de mer, la contribution des microorganismes sur le transfert des ETMMs était négligeable. Bien que les microorganismes ne semblent pas influencer ces transferts, ils peuvent eux même être influencés par la remise en suspension de sédiment. En effet, la remise en suspension de sédiment dans l'eau de mer génère une augmentation de l'abondance des communautés microbiennes durant les premiers jours de mélange (*Cabrol et al., 2017; Garstecki et al., 2002; Sauret et al., 2015*).

Les variations temporelles de diversité microbienne ont été évaluées durant cette thèse en suivant le même mode expérimental que pour les analyses de chimie (*i.e.* avec présence des particules sédimentaires). Un développement de bactéries opportunistes a été observé durant la première semaine de mélange (*Figure VI.6-1*). Ce développement atteste d'une forte augmentation de disponibilité en ressources nutritives organiques. Au bout de 2 semaines, la proportion de ces organismes opportunistes a diminué au profit des espèces présentes dans l'eau de mer initiale (*Figure VI.6-1*). Ce résultat démontre un effet de stimulation transitoire de l'apport en ressource nutritive avec une tendance à la résilience. Deux scénarii ont été évoqués pour expliquer cette tendance à la résilience microbienne. Le premier consiste en un contrôle bottom-up des opportunistes issus d'une fraction assimilable de matière organique devenant rapidement limitante, tendant vers une résilience chimique partielle. Le second scénario réside sur un contrôle top-down par des virus (*Winter et al., 2010*) ou des prédateurs (*Sauret et al., 2015*) qui réduirait la biomasse bactérienne. Ce scénario impliquerait une

succession écologique sans résilience chimique. Ces résultats mettent en évidence un contrôle trophique des espèces lors de la remise en suspension de sédiment suite à l'augmentation de la teneur en matière organique dans l'eau. De ce fait, puisque la remise en suspension de sédiment engendre une variation de diversité dans les communautés microbienne, le stockage en mer de sédiment ne semble pas être une solution écologiquement viable.

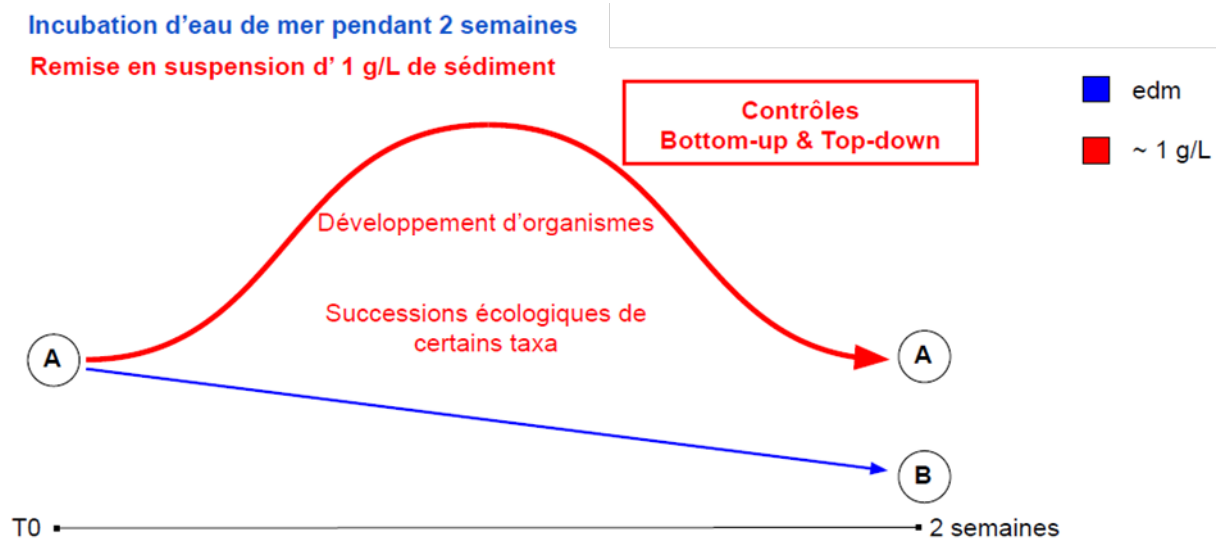


Figure VI.6-1 : Variation de la structure des communautés microbiennes au cours d'un évènement de remise en suspension en laboratoire (Canino, 2019).

Coclet et al. (2018) ont étudié l'impact de la remise en suspension de sédiments via l'exposition de microorganismes à un éluatriat. L'éluatriat correspondait au filtrat ($< 0.2 \mu\text{m}$) d'un mélange eau-sédiment à 1g.L^{-1} obtenu après 24 h d'agitation. Cette éluatriat ne représentait donc que les modifications induites sur la phase dissoute par la remise en suspension. La troisième contenait de l'eau de mer enrichie en Cu, Cd, Pb et Zn avec les mêmes concentrations que celles retrouvée dans l'éluatriat. La présence de l'éluatriat a stimulé la croissance des microorganismes et induit un changement de diversité microbienne. En comparaison, le cocktail d'ETMs seul a considérablement réduit l'abondance des microorganismes dans le mélange. Une modification de spéciation peut entraîner une différence de toxicité plus faible avec l'éluatriat due à une concentration en matière organique

dissoute plus important. L'apport de ressources nutritives avec l'élutriat permet le développement des microorganismes. Finalement, l'unique ajout de l'élutriat d'un mélange eau-sédiment suffit à perturber les communautés microbiennes. Aussi, il paraît primordial de rendre systématique le ressuyage à terre des sédiments et de traiter les effluents afin de garantir la protection de l'environnement lors des opérations de dragage.

CHAPITRE VII : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur l'étude du comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés en zone côtière. Soutenu par un projet européen ayant permis l'échantillonnage de sédiments et d'eaux de mer soumis à des contextes portuaires divers (SE.D.RI.PORT.), des situations géochimiques relativement contrastées ont été étudiées. Les différentes études réalisées avaient pour objectifs d'étudier les variations géochimiques au sein de carottes sédimentaires soumises à des contextes portuaires variés, d'estimer le potentiel de généralisation du comportement des ETMMs lors de la remise en suspension de sédiments et d'évaluer la contribution microbienne dans les transferts d'ETMMs intervenant en cas de remise en suspension de sédiments.

Au cours de cette thèse, des expériences réalisées en laboratoire ont montré que le comportement des ETMMs lors de mélanges eau-sédiment est élément-dépendant. Trois types de comportement ont pu être observés. Tout d'abord, les éléments initialement dissous peuvent subir un rapide enlèvement sur les particules avant d'être remobilisés à plus long terme vers le dissous, c'est notamment le cas de Cu et Cd. Ensuite des éléments initialement particulaires peuvent être mobilisés vers le dissous durant les premières heures de mélange avant d'être enlevés par les particules, c'est notamment le cas de Pb. Enfin certains éléments peuvent avoir une cinétique de transfert très dépendante des caractéristiques des sédiments, c'est notamment le cas de Fe et Mn. Par ailleurs, le comportement des ETMMs semble résulter principalement de facteurs abiotiques durant les 5 premiers jours de mélange. Enfin, bien que le lien entre la diversité de contextes portuaires et le transfert des ETMMs n'ait pas pu être étudié, la diversité de caractéristiques sédimentaires induite par les contextes portuaires devrait jouer un rôle sur le comportement des ETMMs lors de la remise en suspension.

Les expériences de remise en suspension effectuées en laboratoire ont pu être partiellement transposées aux observations de terrain. La représentativité des modalités expérimentales a notamment permis d'expliquer une contamination en Pb dissous lors d'une opération de dragage dans la rade de Toulon. Grâce à cette approche couplée, une proposition quant à une gestion des sédiments dragués plus respectueuse de l'environnement a pu être développée. Au vu de l'impact du stockage en mer des sédiments sur la qualité de l'eau, il paraît pertinent de systématiquement promouvoir le stockage à terre du sédiment associé à un traitement des eaux de ressuyage, avant leur rejet en mer.

De plus, au cours de cette thèse le principe de sérendipité a pu être parfaitement illustré, avec l'utilisation de l'azide de sodium. En effet, en essayant de d'évaluer la contribution microbienne dans les transferts géochimiques, nous avons pu découvrir que ce poison inorganique largement utilisé dans les études géochimiques altérerait le transfert des ETMMs dans des mélanges eau-sédiment, en présence de sédiment réducteur et riche en matière organique.

VII.1 Perspectives

Ce travail de thèse a soulevé un certain nombre de perspectives qui découlent des résultats obtenus, notamment l'étude de l'impact de la durée et de l'intensité de la remise en suspension, l'amélioration des expériences de remise en suspension, ainsi que le comportement d'autres contaminant qu'il me paraît judicieux d'étudier.

VII.1.1 Etude de l'impact de la durée et de l'intensité de la remise en suspension

Durant cette thèse, il a été montré que l'agitation par retournement des flacons d'expérimentation menait à une diminution de la taille des particules durant les premières heures de mélange. Afin d'éliminer ce biais d'expérimentation, l'utilisation d'une hélice pour simuler des événements de remise en suspension ponctuels tout en altérant le moins possible l'intégrité physique des particules remises en suspension semble être une solution plus

adaptée que l'agitation par retournement dans des flacons clos. Ainsi, l'utilisation d'une hélice à vitesse variable, raccordée à un programmeur, la durée et l'intensité de l'agitation pourrait être modulée (*Figure VII.1-1*). La remise en suspension de sédiments induite par les manœuvres des bateaux pourrait être simulée en provoquant une agitation de forte intensité durant quelques minutes. L'impact de la houle sur la remise en suspension de sédiments pourrait être simulée avec une agitation de faible intensité durant quelques heures/jours. L'ensemble de ces scénarii pourrait permettre d'avoir une meilleure vision du comportement des ETMMs et ainsi de mieux appréhender les risques potentiels pour l'écosystème. De plus, l'utilisation d'un capteur de turbidité permettrait de connaître la teneur en particules remises en suspension à chaque instant dans le flacon et ainsi estimer un temps de sédimentation des particules. Aussi, la mesure du pH et de l'Eh en continu dans le mélange permettrait de mieux appréhender l'impact de leur variation sur le transfert des ETMMs (*Figure VII.1-1*).

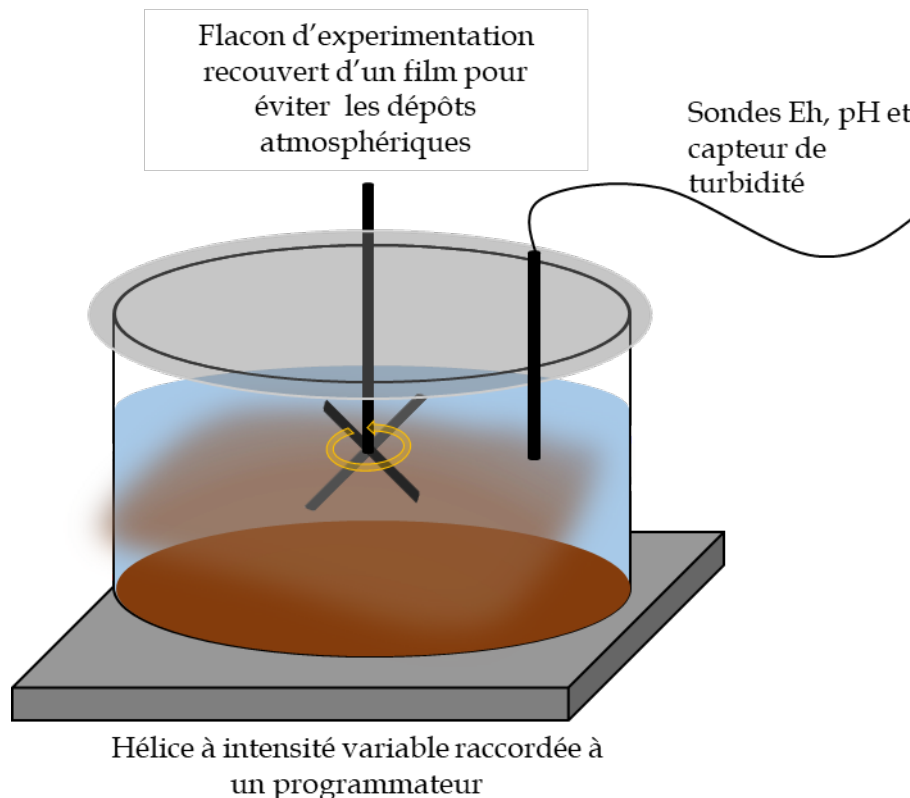


Figure VII.1-1 : Représentation schématique d'une expérience permettant d'étudier l'impact de la durée et de l'intensité de la remise en suspension sur le transfert des ETMMs.

VII.1.2 Intégration du renouvellement d'eau dans les expériences en laboratoire

Les expériences de remise en suspension effectuées ont sensiblement simplifié ou fixé les paramètres naturels comme discuté précédemment. Bien que les expériences en laboratoire simplifient les conditions de mélange, une transposition partielle des résultats a pu être effectuée avec les observations de terrain. Un dispositif expérimental tel que celui représenté dans la (*Figure VII.1-2*) pourrait permettre de se rapprocher des conditions *in situ*. L'eau de mer serait pompée à flux constant vers le flacon d'expérimentation sous agitation, avec un débit permettant un renouvellement complet de l'eau au bout de 3 jours, comme c'est naturellement le cas dans la rade de Toulon (*Dufresne et al., 2014*).

L'utilisation d'une hélice raccordée à un programmeur permettrait de simuler des événements de remise en suspension ponctuels tout en altérant le moins possible l'intégrité physique des particules remises en suspension. Ces resuspensions maîtrisées permettraient des phases ponctuelles de sédimentation des particules, correspondant davantage à la réalité du terrain. L'élimination de l'eau se ferait au niveau de la surface afin de permettre la sédimentation des particules et de limiter le colmatage du filtre. La présence du filtre permettrait de retenir les particules, conduisant à une teneur constante de particules dans le flacon d'expérimentation quelles que soient la fréquence et l'intensité de l'agitation.

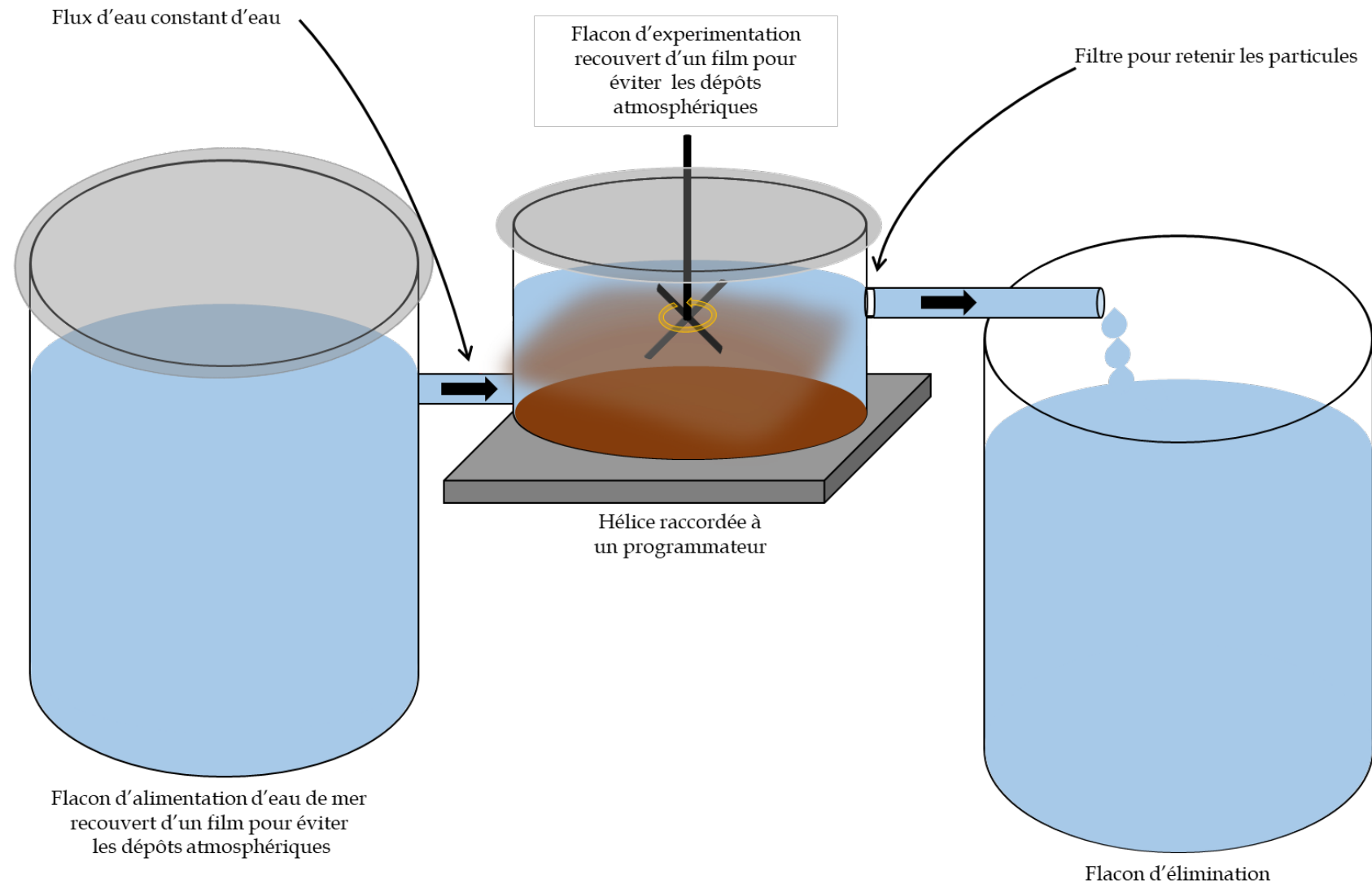


Figure VII.1-2 : Représentation schématique d'une expérience pouvant permettre une meilleure transposition des résultats obtenus en laboratoire aux études de terrain.

VII.1.3 Le comportement de contaminants émergents

L'étude du comportement des ETMMs historiques lors de la remise en suspension de sédiment demeure un défi intéressant avec une compréhension des paramètres influençant la mobilisation des ETMMs encore imparfaite et devrait par conséquent être poursuivie pour limiter l'impact de la remise en suspension sur l'environnement marin, mais aussi sur les produits de consommation. Toutefois avec l'arrivée dans le milieu naturel de contaminants émergents tels que certains composés organiques ou encore les éléments critiques pour la technologie (notamment les platinoïdes), les études géochimiques devraient également se porter sur le devenir de ces composés qui peuvent être bioaccumulés (*Abdou et al., 2019; Rodríguez-Mozaz et al., 2016*). En effet, les données existantes sur les contaminants émergents sont disparates et les concentrations de ces derniers sont relativement faibles, rendant leur détection difficile. C'est notamment le cas du platine dont les concentrations dans les sédiments sont de l'ordre de quelques pg.g^{-1} (*Abdou et al., 2019*), et les concentrations dissoutes dans la colonne d'eau sont de quelques pM.L^{-1} (*Abdou et al., 2016; Pađan et al., 2020*). De ce fait, des efforts dans la mesure de ces contaminants sont nécessaires. Puisque leur détection demeure un véritable défi, il est difficile de comprendre leur comportement dans le milieu naturel et notamment lors d'évènement de remise en suspension. Lors des mélanges eau-sédiment, si Pt subit un enlèvement sur les particules, la quantification de sa concentration dans le dissous risque d'être rendue difficile par des limites de quantification trop élevées. De plus, la présence de matière organique dissoute dans des échantillons d'eau de mer induit une diminution de sensibilité des techniques voltamétriques pour la détermination de la concentration en Pt (*Cobelo-García et al., 2013; Obata et al., 2006; Pađan et al., 2020*). Or durant les expériences de remise en suspension, la concentration en matière organique dissoute semble varier au cours du temps (*Dang et al., 2020; Guigue et al., 2017*). Ainsi il sera nécessaire d'adapter le temps d'irradiation sous UV des échantillons en fonction du temps de mélange. Enfin puisque leur devenir dans le milieu naturel reste indéterminé, le risque de leur

présence dans l'environnement sur le biota demeure un mystère. De ce fait, il est urgent d'optimiser les techniques de quantification des substances émergentes, de comprendre leur devenir dans le milieu naturel, effectuer des test écotoxicologiques, pour finalement estimer leurs risques vis-à-vis de l'écosystème.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdou, M., Schäfer, J., Cobelo-García, A., Neira, P., Petit, J.C.J., Auger, D., Chiffoleau, J.-F., Blanc, G., 2016. Past and present platinum contamination of a major European fluvial-estuarine system: Insights from river sediments and estuarine oysters. *Marine Chemistry* 185, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.01.006>
- Abdou, M., Schäfer, J., Hu, R., Gil-Díaz, T., Garnier, C., Brach-Papa, C., Chiffoleau, J.-F., Charmasson, S., Giner, F., Dutruch, L., Blanc, G., 2019. Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: Temporal and spatial aspects. *Chemosphere* 215, 783–792. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.011>
- Aller, R.C., 1998a. Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Marine Chemistry* 61, 143–155. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00024-3)
- Aller, R.C., 1998b. Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Marine Chemistry* 61, 143–155. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00024-3)
- Aller, R.C., 1994a. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and Corg flux on diagenetic reaction balances. *Journal of Marine Research* 52, 259–295. <https://doi.org/10.1357/0022240943077091>
- Aller, R.C., 1994b. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. *Chemical Geology* 114, 331–345.
- Aller, R.C., Cochran, J.K., 2019. The Critical Role of Bioturbation for Particle Dynamics, Priming Potential, and Organic C Remineralization in Marine Sediments: Local and Basin Scales. *Frontiers in Earth Science* 7, 1–14. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00157>
- Aminot, A., Kérouel, R., 2004. *Hydrologie des écosystèmes marins : paramètres et analyses*, Editions Quae. ed.
- Armstrong, F.A.J., 1951. The determination of silicate in sea water. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 30, 149–160. <https://doi.org/10.1017/S0025315400012649>
- Arnosti, C., Jørgensen, B., Sagemann, J., Thamdrup, B., 1998. Temperature dependence of microbial degradation of organic matter in marine sediments: polysaccharide hydrolysis, oxygen consumption, and sulfate reduction. *Marine Ecology Progress Series* 165, 59–70. <https://doi.org/10.3354/meps165059>
- Atkinson, C.A., Jolley, D.F., Simpson, S.L., 2007. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere* 69, 1428–1437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.068>
- Babich, H., Stotzky, G., 1978. Effects of Cadmium on the Biota: Influence of Environmental Factors, in: *Advances in Applied Microbiology*. Elsevier, pp. 55–117. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(08\)70065-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70065-0)
- Barriada, J.L., Tappin, A.D., Evans, E.H., Achterberg, E.P., 2007. Dissolved silver measurements in seawater. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 809–817. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.06.004>
- Bastviken, D., Persson, L., Odham, G., Tranvik, L., 2004. Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water. *Limnology and Oceanography* 49, 109–116. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.1.0109>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Benner, R., Strom, M., 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Marine Chemistry* 41, 153–160. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90113-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90113-3)
- Berner, R.A., 1977. Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments: Nutrient regeneration. *Limnology and Oceanography* 22, 781–786. <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.5.0781>
- Berns, A.E., Philipp, H., Narres, H.-D., Burauel, P., Vereecken, H., Tappe, W., 2008. Effect of gamma-sterilization and autoclaving on soil organic matter structure as studied by solid state NMR, UV and fluorescence spectroscopy. *European Journal of Soil Science* 59, 540–550. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01016.x>
- Bianchi, T.S., Rolff, C., Widbom, B., Elmgren, R., 2002. Phytoplankton Pigments in Baltic Sea Seston and Sediments: Seasonal Variability, Fluxes, and Transformations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 369–383. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0911>
- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A., 2002. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 167–181. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0894>
- Biodiversité tous vivants, 2020. Les écosystèmes marins et côtiers | [WWW Document]. URL <https://biodiversitetousvivants.fr/les-ecosystemes-marins-et-cotiers> (accessed 5.21.20).
- Black, F.J., Poulin, B.A., Flegal, A.R., 2012. Factors controlling the abiotic photo-degradation of monomethylmercury in surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 492–507. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.019>
- Bocchetti, R., Fattorini, D., Pisanelli, B., Macchia, S., Oliviero, L., Pilato, F., Pellegrini, D., Regoli, F., 2008. Contaminant accumulation and biomarker responses in caged mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicological effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operations in harbour areas. *Aquatic Toxicology* 89, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2008.07.011>
- Bocher, P., Caurant, F., Miramand, P., Cherel, Y., Bustamante, P., 2003. Influence of the diet on the bioaccumulation of heavy metals in zooplankton-eating petrels at Kerguelen archipelago, Southern Indian Ocean. *Polar Biology* 26, 759–767. <https://doi.org/10.1007/s00300-003-0552-6>
- Boge, G., Jean, N., Jamet, J.-L., Jamet, D., Richard, S., 2006. Seasonal changes in phosphatase activities in Toulon Bay (France). *Marine Environmental Research* 61, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2005.03.002>
- Borgmann, U., Munawar, M., 1989. A new standardized sediment bioassay protocol using the amphipod *Hyalella azteca* (Saussure). *Hydrobiologia* 188–189, 425–431. <https://doi.org/10.1007/BF00027810>
- Boyle, E., Lee, J.-M., Echegoyen, Y., Noble, A., Moos, S., Carrasco, G., Zhao, N., Kayser, R., Zhang, J., Gamo, T., Obata, H., Norisuye, K., 2014. Anthropogenic Lead Emissions in the Ocean: The Evolving Global Experiment. *Oceanography* 27, 69–75. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2014.10>
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2003. Controls of Trace Metals in Seawater, in: Turekian, K.K. and Holland, H.D. Elsevier Ltd, pp. 23–47.
- Buchan, A., LeCleir, G.R., Gulvik, C.A., González, J.M., 2014. Master recyclers: features and functions of bacteria associated with phytoplankton blooms. *Nature Reviews Microbiology* 12, 686–698. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3326>
- Buffle, J., 1989. Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach., Chichester. ed, Ellis Horwood.
- Burdige, D.J., 2007. Preservation of Organic Matter in Marine Sediments: Controls, Mechanisms, and an Imbalance in Sediment Organic Carbon Budgets? *Chemical Reviews* 107, 467–485. <https://doi.org/10.1021/cr050347q>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Burdige, D.J., 2002. Sediment Pore Waters, in: Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, pp. 611–663.
- Burdige, D.J., Alperin, M.J., Homstead, J., Martens, C.S., 1992. The Role of Benthic Fluxes of Dissolved Organic Carbon in Oceanic and Sedimentary Carbon Cycling. *Geophysical Research Letters* 19, 1851–1854. <https://doi.org/10.1029/92GL02159>
- Burdige, D.J., Kline, S.W., Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry* 89, 289–311. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.015>
- Cabrol, L., Quéméneur, M., Misson, B., 2017. Inhibitory effects of sodium azide on microbial growth in experimental resuspension of marine sediment. *Journal of Microbiological Methods* 133, 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2016.12.021>
- Caetano, M., Madureira, M.-J., Vale, C., 2002. Metal Remobilisation during Resuspension of Anoxic Contaminated Sediment: Short-Term Laboratory Study. *Water, Air, and Soil Pollution* 23–40.
- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of The Total Environment* 301, 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00289-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00289-9)
- Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment—Historical Trends, in: Turekian, K.K. and Holland, H.D. Elsevier Ltd, pp. 67–100.
- Calmano, W., Förstner, U., Hong, J., 1993a. Mobilization and Scavenging of Heavy Metals Following Resuspension of Anoxic Sediments from the Elbe River, in: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. pp. 298–321. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0550.ch021>
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993b. Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential. *Water Science and Technology* 28, 223–235. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0622>
- Campbell, J.A., Whitelaw, K., Riley, J.P., Head, P.C., Jones, P.D., 1988. Contrasting behaviour of dissolved and particulate nickel and zinc in a polluted estuary. *Science of The Total Environment* 71, 141–155. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90163-5)
- Canavan, R.W., Slomp, C.P., Jourabchi, P., Van Cappellen, P., Laverman, A.M., van den Berg, G.A., 2006. Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2836–2855. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.012>
- Canavan, R.W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J.J.G., van den Berg, G.A., Slomp, C.P., 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Science of The Total Environment* 381, 263–279. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.001>
- Cancès, B., Juillot, F., Morin, G., Laperche, V., Alvarez, L., Proux, O., Hazemann, J.-L., Brown, G.E., Calas, G., 2005. XAS Evidence of As(V) Association with Iron Oxyhydroxides in a Contaminated Soil at a Former Arsenical Pesticide Processing Plant. *Environmental Science & Technology* 39, 9398–9405. <https://doi.org/10.1021/es050920n>
- Canino, A., 2019. Dynamiques microbiennes et transferts d'éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment.
- Cantwell, M.G., Burgess, B., Kester, D.R., 2002. Release and Phase Partitioning of Metals from Anoxic Estuarine Sediments during Periods of Simulated Resuspension. *Environmental Science & Technology* 36, 5328–5334. <https://doi.org/10.1021/es0115058>
- Capelli, R., Contardi, V., Fassone, B., Zanicchi, G., 1978. Heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the gulf of la spezia and from the promontory of Portofino, Italy. *Marine Chemistry* 6, 179–185. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(78\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(78)90027-0)

- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.058>
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry* 20, 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.02.004>
- Carman, R., Rahm, L., 1997. Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. *Journal of Sea Research* 37, 25–47. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(96\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(96)00003-2)
- Chen, H., Wang, A., 2007. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.054>
- Chien, C.-T., Benaltabet, T., Torfstein, A., Paytan, A., 2019. Contributions of Atmospheric Deposition to Pb Concentration and Isotopic Composition in Seawater and Particulate Matters in the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Environmental Science & Technology* 53, 6162–6170. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00505>
- Chifflet, S., Quéméneur, M., Barani, A., Angeletti, B., Didry, M., Grégori, G., Pradel, N., 2019. Impact of sterilization methods on dissolved trace metals concentrations in complex natural samples: Optimization of UV irradiation. *MethodsX* 6, 1133–1146. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.04.020>
- Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 47, 145–158. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90105-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90105-8)
- Chin, Y.-P., Traina, S.J., Swank, C.R., Backhus, D., 1998. Abundance and properties of dissolved organic matter in pore waters of a freshwater wetland. *Limnology and Oceanography* 43, 1287–1296. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.6.1287>
- Chow, C.-E.T., Sachdeva, R., Cram, J.A., Steele, J.A., Needham, D.M., Patel, A., Parada, A.E., Fuhrman, J.A., 2013. Temporal variability and coherence of euphotic zone bacterial communities over a decade in the Southern California Bight. *The ISME Journal* 7, 2259–2273. <https://doi.org/10.1038/ismej.2013.122>
- Christiansen, C., Gertz, F., Laima, M.J.C., Lund-Hansen, L.C., Vang, T., Jørgensen, C., 1997. Nutrient (P, N) dynamics in the southwestern Kattegat, Scandinavia: sedimentation and resuspension effects. *Environmental Geology* 29, 66–77. <https://doi.org/10.1007/s002540050105>
- Ciffroy, P., Monnin, L., Garnier, J.-M., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2019. Modelling geochemical and kinetic processes involved in lead (Pb) remobilization during resuspension events of contaminated sediments. *Science of The Total Environment* 679, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.192>
- Cindrić, A.-M., Cukrov, N., Durrieu, G., Garnier, C., Pižeta, I., Omanović, D., 2017. Evaluation of Discrete and Passive Sampling (Diffusive Gradients in Thin-films - DGT) Approach for the Assessment of Trace Metal Dynamics in Marine Waters - a Case Study in a Small Harbor. *Croatica Chemica Acta* 90. <https://doi.org/10.5562/cca3163>
- Cindrić, A.-M., Garnier, C., Oursel, B., Pižeta, I., Omanović, D., 2015. Evidencing the natural and anthropogenic processes controlling trace metals dynamic in a highly stratified estuary: The Krka River estuary (Adriatic, Croatia). *Marine Pollution Bulletin* 94, 199–216. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.029>
- Cloern, J.E., 1999. The relative importance of light and nutrient limitation of phytoplankton growth: a simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment. *Aquatic Ecology* 33, 3–16.
- Cobelo-García, A., López-Sánchez, D.E., Almécija, C., Santos-Echeandía, J., 2013. Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry* 150, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.01.005>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coclet, C., Garnier, C., Delpy, F., Jamet, D., Durrieu, G., Le Poupon, C., Mayer, M., Misson, B., 2018. Trace metal contamination as a toxic and structuring factor impacting ultraphytoplankton communities in a multicontaminated Mediterranean coastal area. *Progress in Oceanography* 163, 196–213. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.06.006>
- Coclet, C., Garnier, C., Durrieu, G., D'Onofrio, S., Layglon, N., Briand, J.-F., Misson, B., 2020. Impacts of copper and lead exposure on prokaryotic communities from contaminated contrasted coastal seawaters: the influence of previous metal exposure. *FEMS Microbiology Ecology*. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiaa048>
- Coclet, C., Garnier, C., Durrieu, G., Omanović, D., D'Onofrio, S., Le Poupon, C., Mullot, J.-U., Briand, J.-F., Misson, B., 2019. Changes in Bacterioplankton Communities Resulting From Direct and Indirect Interactions With Trace Metal Gradients in an Urbanized Marine Coastal Area. *Frontiers in Microbiology* 10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00257>
- Colas, S., 2012. Artificialisation des territoires littoraux. MEDDE, Service de l'Observation et des Statistiques).
- Comber, S.D.W., Gardner, M.J., Gunn, A.M., Whalley, C., 1996. Kinetics of trace metal sorption to estuarine suspended particulate matter. *Chemosphere* 33, 1027–1040. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00244-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00244-5)
- Comeau, S., Cornwall, C.E., McCulloch, M.T., 2017. Decoupling between the response of coral calcifying fluid pH and calcification to ocean acidification. *Scientific Reports* 7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08003-z>
- Cooper, R.J., Outram, F.N., Hiscock, K.M., 2016. Diel turbidity cycles in a headwater stream: evidence of nocturnal bioturbation? *Journal of Soils and Sediments* 16, 1815–1824. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1372-y>
- Cossa, D., Durrieu de Madron, X., Schäfer, J., Guédron, S., Maruszczak, N., Castelle, S., Naudin, J.-J., 2017. Sources and exchanges of mercury in the waters of the Northwestern Mediterranean margin. *Progress in Oceanography* 163, 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.05.002>
- Cukrov, Nuša, Doumandji, N., Garnier, C., Tucaković, I., Dang, D.H., Omanović, D., Cukrov, Neven, 2019. Anthropogenic mercury contamination in sediments of Krka River estuary (Croatia). *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07475-y>
- Dang, D.H., 2015. Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon. Université de Toulon.
- Dang, D.H., Evans, R.D., Durrieu, G., Layglon, N., El Houssainy, A., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Mounier, S., Garnier, C., 2018. Quantitative model of carbon and nitrogen isotope composition to highlight phosphorus cycling and sources in coastal sediments (Toulon Bay, France). *Chemosphere* 195, 683–692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.109>
- Dang, D.H., Layglon, N., Ferretto, N., Omanović, D., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Mounier, S., Garnier, C., 2020. Kinetic processes of copper and lead remobilization during sediment resuspension of marine polluted sediments. *Science of The Total Environment* 698. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134120>
- Dang, D.H., Lenoble, V., Durrieu, G., Mullot, J.-U., Mounier, S., Garnier, C., 2014a. Sedimentary dynamics of coastal organic matter: An assessment of the porewater size/reactivity model by spectroscopic techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 151, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.10.002>

- Dang, D.H., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.-U., Mounier, S., Garnier, C., 2015a. Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: Insight on the effect of manganese and iron (oxy)hydroxides, sulphide and organic matter. *Marine Pollution Bulletin* 92, 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.048>
- Dang, D.H., Schäfer, J., Brach-Papa, C., Lenoble, V., Durrieu, G., Dutruch, L., Chiffolleau, J.-F., Gonzalez, J.-L., Blanc, G., Mullot, J.-U., Mounier, S., Garnier, C., 2015b. Evidencing the Impact of Coastal Contaminated Sediments on Mussels Through Pb Stable Isotopes Composition. *Environmental Science & Technology* 49, 11438–11448. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01893>
- Dang, D.H., Tessier, E., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.-U., Pfeifer, H.-R., Mounier, S., Garnier, C., 2014b. Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. *Marine Chemistry* 161, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.02.005>
- Delpy, F., Serranito, B., Jamet, J.-L., Grégori, G., Le Poupon, C., Jamet, D., 2018. Pico- and Nanophytoplankton Dynamics in Two Coupled but Contrasting Coastal Bays in the NW Mediterranean Sea (France). *Estuaries and Coasts* 41, 2039–2055. <https://doi.org/10.1007/s12237-018-0412-9>
- Dietzel, M., 2005. Impact of cyclic freezing on precipitation of silica in Me-SiO₂-H₂O systems and geochemical implications for cryosols and -sediments. *Chemical Geology* 216, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.003>
- Duce, R.A., Galloway, J.N., Liss, P.S., 2009. The impacts of atmospheric deposition to the ocean on marine ecosystems and climate. *World Meteorological Organization* 58, 61–66.
- Dufresne, C., 2015. Compréhension et analyse des processus hydro-sédimentaires de la Baie de Toulon : Apport à la modélisation de la dispersion des radionucléides. Université de Toulon.
- Dufresne, C., Duffa, C., Rey, V., 2014. Wind-forced circulation model and water exchanges through the channel in the Bay of Toulon. *Ocean Dynamics* 64, 209–224. <https://doi.org/10.1007/s10236-013-0676-3>
- Dufresne, C., Duffa, C., Rey, V., Verney, R., 2018. Hydro-sedimentary model as a post-accidental management tool: Application to radionuclide marine dispersion in the Bay of Toulon (France). *Ocean & Coastal Management* 153, 176–192. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.12.026>
- Elbaz-Poulichet, F., 2005. River Inputs of Metals and Arsenic, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 211–235. <https://doi.org/10.1007/b107148>
- Elderfield, H. (Ed.), 2003. Introduction to volume, in: *Treatise on Geochemistry*, Turekian, K.K. and Holland, H.D. Elsevier Ltd, Amsterdam.
- Elderfield, H., 1976. Hydrogeneous material in marine sediments; excluding manganese nodules., in: Riley, J.P. and Chester, R., *Chemical Oceanography*. Academic Press, London, NY, San Francisco, pp. 137–215.
- Emerson, S., 1976. Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 925–934. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90141-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90141-1)
- Emerson, S., Jahnke, R., Heggie, D., 1984. Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *Journal of Marine Research* 42, 709–730. <https://doi.org/10.1357/002224084788505942>
- Engström, P., Dalsgaard, T., Hulth, S., Aller, R.C., 2005. Anaerobic ammonium oxidation by nitrite (anammox): Implications for N₂ production in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2057–2065. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.032>
- Essink, K., 1999. Ecological effects of dumping of dredged sediments; options for management. *Journal of Coastal Conservation* 5, 69–80. <https://doi.org/10.1007/BF02802741>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H., Duarte, A., 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta* 66, 844–857. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.036>
- Fenchel, T., Glud, R.N., 1998. Veil architecture in a sulphide-oxidizing bacterium enhances countercurrent flux. *Nature* 394, 367–369. <https://doi.org/10.1038/28609>
- Fettweis, M., Baeye, M., Cardoso, C., Dujardin, A., Lauwaert, B., Van den Eynde, D., Van Hoestenbergh, T., Vanlede, J., Van Poucke, L., Velez, C., Martens, C., 2016. The impact of disposal of fine-grained sediments from maintenance dredging works on SPM concentration and fluid mud in and outside the harbor of Zeebrugge. *Ocean Dynamics* 66, 1497–1516. <https://doi.org/10.1007/s10236-016-0996-1>
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hartmann, B., Hammond, D., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suhoxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075–1090.
- Fuhrman, J.A., Steele, J.A., Hewson, I., Schwalbach, M.S., Brown, M.V., Green, J.L., Brown, J.H., 2008. A latitudinal diversity gradient in planktonic marine bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 7774–7778. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803070105>
- Fütterer, D.K., 2006. The solid phase of marine sediments, in: *Marine Geochemistry*, Springer. pp. 1–25.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B., 2003. Trace Elements in River Waters, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Ltd, p. 48.
- Galand, P.E., Lucas, S., Fagervold, S.K., Peru, E., Pruski, A.M., Vétion, G., Dupuy, C., Guizien, K., 2016. Disturbance Increases Microbial Community Diversity and Production in Marine Sediments. *Frontiers in Microbiology* 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01950>
- Gao, Y., Lesven, L., Gillan, D., Sabbe, K., Billon, G., De Galan, S., Elskens, M., Baeyens, W., Leermakers, M., 2009. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Marine Chemistry* 117, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.05.002>
- Garnier, J.-M., Hurel, C., Garnier, J., Lenoble, V., Garnier, C., Ahmed, K.M., Rose, J., 2011. Strong chemical evidence for high Fe(II)-colloids and low As-bearing colloids (200nm–10kDa) contents in groundwater and flooded paddy fields in Bangladesh: A size fractionation approach. *Applied Geochemistry* 26, 1665–1672. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.023>
- Garstecki, T., Wickham, S.A., Arndt, H., 2002. Effects of Experimental Sediment Resuspension on a Coastal Planktonic Microbial Food Web. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 751–762. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0937>
- Gerringa, L.J.A., Hummel, H., Moerdijk-Poortvliet, T.C.W., 1998. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. *Journal of Sea Research* 40, 193–203. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(98\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(98)00021-5)
- Gilbert, J.A., Steele, J.A., Caporaso, J.G., Steinbrück, L., Reeder, J., Temperton, B., Huse, S., McHardy, A.C., Knight, R., Joint, I., Somerfield, P., Fuhrman, J.A., Field, D., 2012. Defining seasonal marine microbial community dynamics. *The ISME Journal* 6, 298–308. <https://doi.org/10.1038/ismej.2011.107>
- Glud, R.N., Jensen, K., Revsbech, N.P., 1995. Diffusivity in suficial sediments and benthic mats determined by use of a combined N₂O-O₂ microsensor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 231–237.
- Goni-Urriza, M., Moussard, H., Lafabrie, C., Carre, C., Bouvy, M., Sakka Hlaili, A., Pringault, O., 2018. Consequences of contamination on the interactions between phytoplankton

- and bacterioplankton. *Chemosphere* 195, 212-222.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.053>
- Gregori, G., Citterio, S., Ghiani, A., Labra, M., Sgorbati, S., Brown, S., Denis, M., 2001. Resolution of Viable and Membrane-Compromised Bacteria in Freshwater and Marine Waters Based on Analytical Flow Cytometry and Nucleic Acid Double Staining. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 4662-4670.
<https://doi.org/10.1128/AEM.67.10.4662-4670.2001>
- Grenz, C., Hermin, M.-N., Baudinet, D., Daumas, R., 1990. In situ biochemical and bacterial variation of sediments enriched with mussel biodeposits. *Hydrobiologia* 207, 153-160.
<https://doi.org/10.1007/BF00041452>
- Guieu, C., Martin, J.M., Thomas, A.J., Elbaz-Poulichet, F., 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions. *Marine Pollution Bulletin* 22, 176-183.
[https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90467-7](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90467-7)
- Guigue, C., Tedetti, M., Dang, D.H., Mullot, J.-U., Garnier, C., Goutx, M., 2017. Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: Insights from Toulon Bay (France). *Environmental Pollution* 229, 627-638.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.090>
- Güngör, E.B.Ö., Bekbölet, M., 2010. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma* 159, 131-138.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.07.004>
- Haese, R., Schramm, J., Rutgers van der Loeff, M.M., Schulz, H.D., 2000. A comparative study of iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments off Uruguay (SW Atlantic). *International Journal of Earth Sciences* 88, 619-629.
<https://doi.org/10.1007/s005310050292>
- Hartmann, M., Zubkov, M.V., Scanlan, D.J., Lepère, C., 2013. In situ interactions between photosynthetic picoeukaryotes and bacterioplankton in the Atlantic Ocean: evidence for mixotrophy: Bacterivory by marine phototrophic picoeukaryotes. *Environmental Microbiology Reports* 5, 835-840. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12084>
- Hartnett, M., Dabrowski, T., Olbert, A.I., 2011. A new formula to calculate residence times of tidal waterbodies. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Water Management* 164, 243-256. <https://doi.org/10.1680/wama.2011.164.5.243>
- Hartzell, C.R., Beinert, H., 1976. Oxido-reductive titrations of cytochrome c oxidase followed by EPR spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 423, 323-338. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(76\)90189-4](https://doi.org/10.1016/0005-2728(76)90189-4)
- Hellings, L., Driessche, K.V.D., Baeyens, W., Keppens, E., Dehairs, F., 2000. Origin and Fate of Dissolved Inorganic Carbon in Interstitial Waters of Two Freshwater Intertidal Areas: A Case Study of the Scheldt Estuary, Belgium. *Biogeochemistry* 51, 141-160.
- Hem, J.D., 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 527-538.
- Hensen, C., Zabel, M., Schulz, H.N., 2006. Benthic Cycling of Oxygen, Nitrogen and Phosphorus, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 207-240. https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_6
- Hilmy, A.M., Shabana, M.B., Daabees, A.Y., 1985. Bioaccumulation of cadmium: Toxicity in Mugil cephalus. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology* 81, 139-144. [https://doi.org/10.1016/0742-8413\(85\)90105-7](https://doi.org/10.1016/0742-8413(85)90105-7)
- Hirst, J.M., Aston, S.R., 1983. Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 16, 549-558. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(83\)90085-9](https://doi.org/10.1016/0272-7714(83)90085-9)
- Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyens, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T., Tran, T.V., 2012. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam

- River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Science of The Total Environment* 435–436, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.048>
- Homoky, W.B., Weber, T., Berelson, W.M., Conway, T.M., Henderson, G.M., van Hulten, M., Jeandel, C., Severmann, S., Tagliabue, A., 2016. Quantifying trace element and isotope fluxes at the ocean–sediment boundary: a review. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374, 20160246. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0246>
- Hong, Y.S., Kinney, K.A., Reible, D.D., 2011. Acid volatile sulfides oxidation and metals (Mn, Zn) release upon sediment resuspension: Laboratory experiment and model development. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 564–575. <https://doi.org/10.1002/etc.411>
- Honisch, B., Ridgwell, A., Schmidt, D.N., Thomas, E., Gibbs, S.J., Sluijs, A., Zeebe, R., Kump, L., Martindale, R.C., Greene, S.E., Kiessling, W., Ries, J., Zachos, J.C., Royer, D.L., Barker, S., Marchitto, T.M., Moyer, R., Pelejero, C., Ziveri, P., Foster, G.L., Williams, B., 2012. The Geological Record of Ocean Acidification. *Science* 335, 1058–1063. <https://doi.org/10.1126/science.1208277>
- Hulthe, G., Hulth, S., Hall, P.O.J., 1998. Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1319–1328. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00044-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00044-1)
- Jabłońska-Czapla, M., 2015. Manganese and its speciation in environmental samples using hyphenated techniques: A review. *Journal of Elementology* 20, 1061–1075. <https://doi.org/10.5601/jelem.2014.19.4.787>
- Jafar-Sidik, M., Gohin, F., Bowers, D., Howarth, J., Hull, T., 2017. The relationship between Suspended Particulate Matter and Turbidity at a mooring station in a coastal environment: consequences for satellite-derived products. *Oceanologia* 59, 365–378. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2017.04.003>
- Jones, R., Fisher, R., Stark, C., Ridd, P., 2015. Temporal Patterns in Seawater Quality from Dredging in Tropical Environments. *PLOS ONE* 10, e0137112. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0137112>
- Jonsson, S., Andersson, A., Nilsson, M.B., Skyllberg, U., Lundberg, E., Schaefer, J.K., Åkerblom, S., Björn, E., 2017. Terrestrial discharges mediate trophic shifts and enhance methylmercury accumulation in estuarine biota. *Science Advances* 3, e1601239. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601239>
- Jørgensen, B.B., 2006. Bacteria and Marine Biogeochemistry, in: Schulz, H.D. and Zabel, M., *Marine Geochemistry*. pp. 196–206.
- Jørgensen, B.B., Kasten, S., 2006. Sulfur Cycling and Methane Oxidation, in: Schulz, H.D. and Zabel, M., *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 271–309. https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_8
- Jørgensen, B.B., Weber, A., Zopfi, J., 2001. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 48, 2097–2120. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(01\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(01)00007-3)
- Kelsey, J.W., Slizovskiy, I.B., Peters, R.D., Melnick, A.M., 2010. Sterilization affects soil organic matter chemistry and bioaccumulation of spiked p,p'-DDE and anthracene by earthworms. *Environmental Pollution* 158, 2251–2257. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.011>
- Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation* 29, 78–107. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000061>
- Kieber, R.J., Whitehead, R.F., Skrabal, S.A., 2006. Photochemical production of dissolved organic carbon from resuspended sediments. *Limnology and Oceanography* 51, 2187–2195. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2187>
- Kim, M.S., Choi, M.S., Kim, C.-K., 2016. Monitoring trace metals in seawater using a diffusive gradient in thin film probe in Ulsan Bay, East Sea, Korea: Comparison with

- transplanted mussels. *Ocean Science Journal* 51, 169–182. <https://doi.org/10.1007/s12601-016-0015-y>
- Koelmans, A.A., Prevo, L., 2003. Production of dissolved organic carbon in aquatic sediment suspensions. *Water Research* 37, 2217–2222. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00581-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00581-X)
- Komada, T., Reimers, C.E., 2001. Resuspension-induced partitioning of organic carbon between solid and solution phases from a river–ocean transition. *Marine Chemistry* 76, 155–174. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00055-X)
- Kothawala, D.N., Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Weyhenmeyer, G.A., Tranvik, L.J., 2013. Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence: Correction of inner filter effects. *Limnology and Oceanography: Methods* 11, 616–630. <https://doi.org/10.4319/lom.2013.11.616>
- Kravchishina, M., Klyuvitkin, A., Filippov, A., Novigatsky, A., Politova, N., Shevchenko, V., Lisitzin, A., 2015. Suspended particulate matter in the White Sea: the results of long-term interdisciplinary research. *Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences* 365, 35–41. <https://doi.org/10.5194/piahs-365-35-2015>
- Kristensen, E., Holmer, M., 2001. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors (O₂, NO₃[–], and SO₄^{2–}), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 419–433. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00532-9)
- Kristensen, P., Sondergaard, M., Jeppesen, E., 1992. Resuspension in a shallow eutrophic lake. *Hydrobiologia* 228, 101–109. <https://doi.org/10.1007/BF00006481>
- Krom, M.D., Sholkovitz, E.R., 1977. Nature and reactions of dissolved organic matter in the interstitial waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1565–1574. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90168-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90168-5)
- Lafabrie, C., Garrido, M., Leboulanger, C., Cecchi, P., Grégori, G., Pasqualini, V., Pringault, O., 2013. Impact of contaminated-sediment resuspension on phytoplankton in the Biguglia lagoon (Corsica, Mediterranean Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 130, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.025>
- Laima, M.J.C., Matthiesen, H., Lund-Hansen, C., Christiansen, C., 1998. Resuspension studies in cylindrical microcosms: Effects of stirring velocity on the dynamics of redox sensitive elements in a coastal sediment. *Biogeochemistry* 43, 293–309.
- Lares, M.L., Marinone, S.G., Rivera-Duarte, I., Beck, A., Sañudo-Wilhelmy, S., 2009. Spatial Variability of Trace Metals and Inorganic Nutrients in Surface Waters of Todos Santos Bay, México in the Summer of 2005 During a Red Tide Algal Bloom. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, 707–716. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9210-x>
- Larner, B.L., Palmer, A.S., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2008. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta* 608, 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.016>
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry* 25, 1912–1923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007>
- Laturnus, F., Giese, B., Wiencke, C., Adams, F.C., 2000. Low-molecular-weight organoiodine and organobromine compounds released by polar macroalgae - The influence of abiotic factors. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 297–302. <https://doi.org/10.1007/s002160000491>
- Laubier, L., 2005. Mediterranean Sea and Humans: Improving a Conflictual Partnership, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea, Handbook of Environmental Chemistry*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 3–27.
<https://doi.org/10.1007/b107142>
- Layglon, N., Misson, B., Durieu, G., Coclet, C., D'Onofrio, S., Dang, D.H., François, D., Mullot, J.-U., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., 2020a. Long-term monitoring emphasizes impacts of the dredging on dissolved Cu and Pb contamination along with ultraplankton distribution and structure in Toulon Bay (NW Mediterranean Sea, France). *Marine Pollution Bulletin* 156, 111196.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111196>
- Layglon, N., Misson, B., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., 2020b. Have decades of abiotic studies in sediments been misinterpreted? *Science of The Total Environment* 707, 135949. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135949>
- Lee, J.-H., Birch, G.F., Cresswell, T., Johansen, M.P., Adams, M.S., Simpson, S.L., 2015. Dietary ingestion of fine sediments and microalgae represent the dominant route of exposure and metal accumulation for Sydney rock oyster (*Saccostrea glomerata*): A biokinetic model for zinc. *Aquatic Toxicology* 167, 46–54.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.07.020>
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.-C., 2002. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 255, 52–58. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8646>
- Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., Đonlagić, N., Le Poupon, C., Pižeta, I., 2013. Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). *Science of The Total Environment* 443, 420–428.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.002>
- Li, Y.-H., Schoonmaker, E., 2003. Chemical Composition and mineralogy of marine sediment, in: Turekian, K.K. and Holland. Elsevier Ltd, pp. 1–35.
- Lisitzin, A.P., 1996. Oceanic Sedimentation: Lithology and Geochemistry. American Geophysical Union, Washington, D. C. <https://doi.org/10.1029/SP044>
- Liu, Y.P., Millward, G.E., Harris, J.R.W., 1998. Modelling the Distributions of Dissolved Zn and Ni in the Tamar Estuary Using Hydrodynamics Coupled with Chemical Kinetics. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 535–546.
<https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0372>
- Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Omanović, D., Mounier, S., Pižeta, I., 2009. Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations. *Marine Environmental Research* 67, 100–107.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2008.12.002>
- Luciani, X., Mounier, S., Paraquetti, H.H.M., Redon, R., Lucas, Y., Bois, A., Lacerda, L.D., Raynaud, M., Ripert, M., 2008. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Marine Environmental Research* 65, 148–157.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.09.004>
- Luoma, S.N., Rainbow, P.S., 2008. Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management. Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York.
- Luria, C.M., Amaral-Zettler, L.A., Ducklow, H.W., Repeta, D.J., Rhyne, A.L., Rich, J.J., 2017. Seasonal Shifts in Bacterial Community Responses to Phytoplankton-Derived Dissolved Organic Matter in the Western Antarctic Peninsula. *Frontiers in Microbiology* 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02117>
- Luther, G.W., Findlay, A.J., MacDonald, D.J., Owings, S.M., Hanson, T.E., Beinart, R.A., Girguis, P.R., 2011. Thermodynamics and Kinetics of Sulfide Oxidation by Oxygen: A Look at Inorganically Controlled Reactions and Biologically Mediated Processes in the Environment. *Frontiers in Microbiology* 2. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00062>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Lyons, W.B., Fitzgerald, W.F., 1983. Trace Metals Speciation in Nearshore Anoxic and Suboxic Pore Waters, in: Wong, et Al., Trace Metals in Sea Water. Plenum Press, Boston, MA, pp. 621–641. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6864-0_36
- Magen, C., Mucci, A., Sundby, B., 2011. Reduction Rates of Sedimentary Mn and Fe Oxides: An Incubation Experiment with Arctic Ocean Sediments. *Aquatic Geochemistry* 17, 629–643. <https://doi.org/10.1007/s10498-010-9117-9>
- Mangin, L., 2019. Glossaire du monde sous-marin [WWW Document]. Pourlascience.fr. URL <https://www.pourlascience.fr/sd/oceanographie/pare-a-plonger-17512.php> (accessed 5.21.20).
- Manning, B.A., 1996. Modeling Arsenate Competitive Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite and Illite. *Clays and Clay Minerals* 44, 609–623. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440504>
- Marie, D., Rigaut-Jalabert, F., Vaulot, D., 2014. An improved protocol for flow cytometry analysis of phytoplankton cultures and natural samples: An Improved Protocol for Flow Cytometry Analysis. *Cytometry Part A* 85, 962–968. <https://doi.org/10.1002/cyto.a.22517>
- Martin, S., Kookana, R.S., Macdonald, L.M., Farrell, M., 2018. Assessment of efficacy of biocides in different soil types for use in sorption studies of low molecular weight organic compounds. *Soil Research* 56, 451. <https://doi.org/10.1071/SR17282>
- Martin, W.R., Sayles, F.L., 2003. The Recycling of Biogenic Material at the Seafloor, in: Turekian, K.K. and Holland, H.D., Treatise on Geochemistry. Elsevier Ltd, pp. 37–65.
- Mason, R.P., 2013. Trace Metals in Aquatic Systems, Wiley-Blackwell. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. <https://doi.org/10.1002/9781118274576>
- Massiot, G., 2009. Les médicaments de la mer : espoir ou illusion ? *La chimie et la mer* 135–149.
- Matas, J., 2018. L'essentiel de l'oxygène de notre planète provient des océans [WWW Document]. Espace-menacées.fr. URL <https://www.especes-menacees.fr/le-saviez-vous/oceans-produisent-plus-oxygene-que-forets/> (accessed 5.21.20).
- Mazoyer, C., Vanneste, H., Dufresne, C., Ourmières, Y., Magaldi, M.G., Molcard, A., 2020. Impact of wind-driven circulation on contaminant dispersion in a semi-enclosed bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 233, 106529. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106529>
- McNamara, N.P., Black, H.I.J., Beresford, N.A., Parekh, N.R., 2003. Effects of acute gamma irradiation on chemical, physical and biological properties of soils. *Applied Soil Ecology* 24, 117–132. [https://doi.org/10.1016/S0929-1393\(03\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0929-1393(03)00073-8)
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Jézéquel, D., 2007. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72, 406–419. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.011>
- Misson, B., Garnier, C., Lauga, B., Dang, D.H., Ghiglione, J.-F., Mullot, J.-U., Duran, R., Pringault, O., 2016. Chemical multi-contamination drives benthic prokaryotic diversity in the anthropized Toulon Bay. *Science of The Total Environment* 556, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.038>
- Monnin, L., Ciffroy, P., Garnier, J.-M., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2018. Remobilization of trace metals during laboratory resuspension of contaminated sediments from a dam reservoir. *Journal of Soils and Sediments* 18, 2596–2613. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1931-5>
- Moore, J.K., Braucher, O., 2008. Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences* 5, 631–656.
- Moran, S.B., Moore, R.M., 1991. The potential source of dissolved aluminum from resuspended sediments to the North Atlantic Deep Water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2745–2751. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90441-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90441-7)

- Morgan, J.J., 2005. Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.013>
- Moriarty, D.J.W., 1997. The role of microorganisms in aquaculture ponds. *Aquaculture* 151, 333–349. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(96\)01487-1](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(96)01487-1)
- Morse, J.W., Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3373–3378. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)
- Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C., Rickard, D., 1987. The Chemistry of the Hydrogen Sulfide and Iron Sulfide Systems in Natural Waters. *Earth-Science Reviews* 24, 1–42.
- Mortvedt, J.J., 1996. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. *Fertilizer Research* 43, 55–61.
- Munawar, M., Thomas, R.L., Norwood, W., Mudroch, A., 1985. Toxicity of Detroit River Sediment-Bound Contaminants to Ultraplankton. *Journal of Great Lakes Research* 11, 264–274. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(85\)71769-8](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(85)71769-8)
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27, 31–36.
- Nayar, S., Goh, B.P.L., Chou, L.M., 2004. Environmental impact of heavy metals from dredged and resuspended sediments on phytoplankton and bacteria assessed in in situ mesocosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59, 349–369. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.08.015>
- Naylor, C., Davison, W., Motelicaheino, M., Vandenberg, G., Vanderheijdt, L., 2004. Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment measured using a combined metal/sulfide DGT probe. *Science of The Total Environment* 328, 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.008>
- Neff, J.M., 2002. Cadmium in the Ocean, in: *Bioaccumulation in Marine Organisms*. Elsevier, pp. 89–102. <https://doi.org/10.1016/B978-008043716-3/50006-3>
- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012. Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Research* 46, 6625–6637. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.031>
- Obata, H., Yoshida, T., Ogawa, H., 2006. Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 580, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.07.044>
- Omanović, D., Branica, M., 1998. Automation of Voltammetric Measurements by Polarographic Analyser PAR 384B. *Croatica Chemica Acta* 71, 421–433.
- Omanović, D., Kwokal, Ž., Goodwin, A., Lawrence, A., Banks, C.E., Compton, R.G., Komorsky-Lovrić, Š., 2006. Trace metal detection in Šibenik Bay, Croatia: Cadmium, lead and copper with anodic stripping voltammetry and manganese via sonoelectrochemistry. A case study. *Journal of the Iranian Chemical Society* 3, 128–139. <https://doi.org/10.1007/BF03245940>
- Otte, J.M., Blackwell, N., Soos, V., Rughöft, S., Maisch, M., Kappler, A., Kleindienst, S., Schmidt, C., 2018. Sterilization impacts on marine sediment---Are we able to inactivate microorganisms in environmental samples? *FEMS Microbiology Ecology* 94. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiy189>
- Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y., 2013. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Marine Pollution Bulletin* 69, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.023>
- Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanović, D., Durrieu, G., Syakti, A.D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y., 2014a. Behaviour and fate of urban particles in coastal waters:

- Settling rate, size distribution and metals contamination characterization. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 138, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.12.002>
- Oursel, B., Garnier, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Pairaud, I., Omanović, D., Cossa, D., Lucas, Y., 2014b. Flood inputs in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area: Dynamic and fate of trace metals. *Marine Chemistry* 167, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.08.005>
- Pađan, J., Marcinek, S., Cindrić, A.-M., Layglon, N., Garnier, C., Salaün, P., Cobelo-García, A., Omanović, D., 2020. Determination of sub-picomolar levels of platinum in the pristine Krka River estuary (Croatia) using improved voltammetric methodology. *Environ. Chem.* 17, 77. <https://doi.org/10.1071/EN19157>
- Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.L., Galvez, F., Gensemer, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R., McGeer, J.C., Naddy, R.B., Playle, R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wood, C.M., Wu, K.B., 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 133, 3–35. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00112-6)
- Paul, C.J., Ford, R.G., Wilkin, R.T., 2009. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr)oxides and sulfides in sediments. *Geoderma* 152, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.026>
- Pedler, B.E., Aluwihare, L.I., Azam, F., 2014. Single bacterial strain capable of significant contribution to carbon cycling in the surface ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 7202–7207. <https://doi.org/10.1073/pnas.1401887111>
- Pérez-Carrera, A., Fernández Cirelli, A., 2010. Arsenic and Water Quality Challenges in South America, in: Schneier-Madanes, G., Courel, M.-F. (Eds.), *Water and Sustainability in Arid Regions*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 275–293. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2776-4_17
- Pett, R., 1989. Kinetics of microbial mineralization of organic carbon from detrital *Skeletonema costatum* cells. *Marine Ecology Progress Series* 52, 123–128. <https://doi.org/10.3354/meps052123>
- Pía Di Nanno, M., Curutchet, G., Ratto, S., 2007. Anaerobic sediment potential acidification and metal release risk assessment by chemical characterization and batch resuspension experiments. *Journal of Soils and Sediments* 7, 187–194. <https://doi.org/10.1065/jss2007.04.220>
- Pickering, W.F., 1983. Extraction of copper, lead, zinc or cadmium ions sorbed on calcium carbonate. *Water, Air, and Soil Pollution* 20. <https://doi.org/10.1007/BF00284635>
- Pollet, T., Cloutier, O., Nozais, C., McKindsey, C.W., Archambault, P., 2015. Metabolic Activity and Functional Diversity Changes in Sediment Prokaryotic Communities Organically Enriched with Mussel Biodeposits. *PLOS ONE* 10, e0123681. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123681>
- Pougnet, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dang, D.H., Lanceleur, L., Mullet, J.-U., Lenoble, V., Blanc, G., 2014a. Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environmental Science and Pollution Research* 21, 6640–6651. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2576-6>
- Pougnet, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dang, D.H., Lanceleur, L., Mullet, J.-U., Lenoble, V., Blanc, G., 2014b. Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environmental Science and Pollution Research* 21, 6640–6651. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2576-6>
- Pouliquen, H., Delépée, R., Larhantec-Verdier, M., Morvan, M.-L., Le Bris, H., 2007. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionised water, freshwater and seawater under abiotic conditions. *Aquaculture* 262, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2006.10.014>

- Pozzato, L., Rassmann, J., Lansard, B., Dumoulin, J.-P., van Breugel, P., Rabouille, C., 2018. Origin of remineralized organic matter in sediments from the Rhone River prodelta (NW Mediterranean) traced by $\Delta 14\text{ C}$ and $\delta 13\text{ C}$ signatures of pore water DIC. *Progress in Oceanography* 163, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.05.008>
- Prause, B., Rehm, E., Schulz-Baldes, M., 1985. The remobilization of pb and cd from contaminated dredge spoil after dumping in the marine environment. *Environmental Technology Letters* 6, 261–266. <https://doi.org/10.1080/09593338509384343>
- Rabouille, C., Denis, L., Dedieu, K., Stora, G., Lansard, B., Grenz, C., 2003. Oxygen demand in coastal marine sediments: comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 285–286, 49–69. [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(02\)00519-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(02)00519-1)
- Rainbow, P.S., 2007. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environment International* 33, 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.007>
- Reich, T.J., Das, S., Koretsky, C.M., Lund, T.J., Landry, C.J., 2010. Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chemical Geology* 275, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.05.017>
- Retelletti Brogi, S., Derrien, M., Hur, J., 2019. In-Depth Assessment of the Effect of Sodium Azide on the Optical Properties of Dissolved Organic Matter. *Journal of Fluorescence*. <https://doi.org/10.1007/s10895-019-02398-w>
- Richards, C.M., van Puffelen, J.L., Pallud, C., 2018. Effects of sediment resuspension on the oxidation of acid-volatile sulfides and release of metals (iron, manganese, zinc) in Pescadero estuary (CA, USA): Effects of sediment resuspension on AVS oxidation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 993–1006. <https://doi.org/10.1002/etc.4047>
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.-M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.-M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry* 31, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.003>
- Rijkenberg, M.J.A., Middag, R., Laan, P., Gerringa, L.J.A., van Aken, H.M., Schoemann, V., de Jong, J.T.M., de Baar, H.J.W., 2014. The Distribution of Dissolved Iron in the West Atlantic Ocean. *PLoS ONE* 9, e101323. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0101323>
- Ritchie, J.D., Perdue, E.M., 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 85–96. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01044-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01044-X)
- Robert, S., Blanc, G., Schäfer, J., Lavaux, G., Abril, G., 2004. Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Marine Chemistry* 87, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00088-4)
- Rodríguez-Mozaz, S., Huerta, B., Barceló, D., 2016. Bioaccumulation of Emerging Contaminants in Aquatic Biota: Patterns of Pharmaceuticals in Mediterranean River Networks, in: Petrovic, M., Sabater, S., Elosegi, A., Barceló, D. (Eds.), *Emerging Contaminants in River Ecosystems: Occurrence and Effects Under Multiple Stress Conditions*. Springer International Publishing, Cham, pp. 121–141. https://doi.org/10.1007/698_2015_5015
- Rollnic, M., Costa, M.S., Medeiros, P.R.L., Monteiro, S.M., 2018. Tide Influence on Suspended Matter Transport in an Amazonian Estuary. *Journal of Coastal Research* 85, 121–125. <https://doi.org/10.2112/SI85-025.1>
- Rose, A.L., Waite, T.D., 2003. Kinetics of Hydrolysis and Precipitation of Ferric Iron in Seawater. *Environmental Science & Technology* 37, 3897–3903. <https://doi.org/10.1021/es034102b>
- Šantić, D., Krstulović, N., Šolić, M., Kušpilić, G., 2012. HNA and LNA bacteria in relation to the activity of heterotrophic bacteria 16.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, A.R., 1996. Trace Metal Concentrations in the Surf Zone and in Coastal Waters off Baja California, Mexico. *Environmental Science & Technology* 30, 1575–1580. <https://doi.org/10.1021/es9505560>
- Saulnier, I., Mucci, A., 1999. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* 15, 191–210.
- Sauret, C., Böttjer, D., Talarmin, A., Guigue, C., Conan, P., Pujo-Pay, M., Ghiglione, J.-F., 2015. Top-Down Control of Diesel-Degrading Prokaryotic Communities. *Microbial Ecology* 70, 445–458. <https://doi.org/10.1007/s00248-015-0596-5>
- Schäfer, H., Bernard, L., Courties, C., Lebaron, P., Servais, P., Pukall, R., Stackebrandt, E., Troussellier, M., Guindulain, T., Vives-Rego, J., Muyzer, G., 2001. Microbial community dynamics in Mediterranean nutrient-enriched seawater mesocosms: changes in the genetic diversity of bacterial populations. *FEMS Microbiology Ecology* 34, 243–253. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2001.tb00775.x>
- Schintu, M., Meloni, P., Kudo, A., Contu, A., 1991. Trace metals in sediments from Olbia Bay, Italy. *Marine Pollution Bulletin* 22, 360–362.
- Scholz, F., Neumann, T., 2007. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Marine Chemistry* 107, 516–532. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.08.005>
- Schulz, H.D., 2006. Quantification of Early Diagenesis: Dissolved Constituents in Pore Water and Signals in the Solid Phase, in: Schulz, H.D. and Zabel, M., *Marine Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 73–124. https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_3
- Seigneur, C., 2019. Atmospheric Particles, in: *Air Pollution: Concepts, Theory, and Applications*. Cambridge University Press, pp. 190–238. <https://doi.org/10.1017/9781108674614>
- Serra, O., 1984. Information on diagenesis, in: *Fundamentals of Well-Log Interpretation: The Interpretation of Logging Data*, Volume 2. Elsevier, pp. 341–366.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1233–1246. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90149-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90149-F)
- Shepard, 1954. Nomenclature Based on Sand-silt-clay Ratios. *SEPM Journal of Sedimentary Research* Vol. 24, 151–158. <https://doi.org/10.1306/D4269774-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Shipley, H.J., Gao, Y., Kan, A.T., Tomson, M.B., 2011. Mobilization of Trace Metals and Inorganic Compounds during Resuspension of Anoxic Sediments from Trepangier Bayou, Louisiana. *Journal of Environment Quality* 40, 484. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0124>
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., Najafi, B., 2006. Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.052>
- Sigg, L., Sturm, M., Kistler, D., 1987. Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich: Metals and settling particles. *Limnology and Oceanography* 32, 112–130. <https://doi.org/10.4319/lo.1987.32.1.0112>
- Skinner, H.C.W., 2005. Biominerals. *Mineralogical Magazine* 69, 621–641.
- Slotton, D., Reuter, J., 1995. Heavy metals in intact and resuspended sediments of a California reservoir, with emphasis on potential bioavailability of copper and zinc. *Marine and Freshwater Research* 46, 257. <https://doi.org/10.1071/MF9950257>
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Spagnoli, F., Bergamini, M.C., 1997. Water-Sediment Exchange of Nutrients During Early Diagenesis and Resuspension of Anoxic Sediments from the Northern Adriatic Sea

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Shelf. Water, Air, and Soil Pollution 99, 541–556.
<https://doi.org/10.1023/A:1018364111899>
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)
- Störmer, R., Wichels, A., Gerdt, G., 2013. Geo-Chip analysis reveals reduced functional diversity of the bacterial community at a dumping site for dredged Elbe sediment. *Marine Pollution Bulletin* 77, 113–122.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.022>
- Struglia, M.V., Mariotti, A., Filograsso, A., 2004. River Discharge into the Mediterranean Sea: Climatology and Aspects of the Observed Variability. *Journal of Climate* 17, 4740–4751.
<https://doi.org/10.1175/JCLI-3225.1>
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd ed. ed. New York : Wiley.
- Suffridge, C.P., Gómez-Consarnau, L., Monteverde, D.R., Cutter, L., Arístegui, J., Alvarez-Salgado, X.A., Gasol, J.M., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2018. B Vitamins and Their Congeners as Potential Drivers of Microbial Community Composition in an Oligotrophic Marine Ecosystem. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 123, 2890–2907. <https://doi.org/10.1029/2018JG004554>
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Magnier, A., Lesven, L., Gao, Y., Baeyens, W., Ouddane, B., Dumoulin, D., Billon, G., 2014. Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments. *Science of The Total Environment* 470–471, 600–607.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.015>
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Mikkelsen, O., Billon, G., 2015. Dynamic behaviour of trace metals in the Deûle River impacted by recurrent polluted sediment resuspensions: From diel to seasonal evolutions. *Science of The Total Environment* 506–507, 585–593.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.044>
- Tahervand, S., Jalali, M., 2016. Sorption, desorption, and speciation of Cd, Ni, and Fe by four calcareous soils as affected by pH. *Environmental Monitoring and Assessment* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5313-4>
- Tankere-Muller, S., Zhang, H., Davison, W., Finke, N., Larsen, O., Stahl, H., Glud, R.N., 2007. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry* 106, 192–207.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.04.005>
- Taylor, K.G., Boulton, S., 2007. The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus: A study of a contaminated urban freshwater sediment. *Applied Geochemistry* 22, 1344–1358.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.008>
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment, in: Luch, A. (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Experientia Supplementum*. Springer Basel, Basel, pp. 133–164.
https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin* 62, 2075–2086.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.07.022>
- Thamdrup, B., Fossing, H., Jørgensen, B.B., 1994. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5115–5129. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90298-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90298-4)

- Thiele-Bruhn, S., Beck, I.-C., 2005. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass. *Chemosphere* 59, 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.023>
- Thyssen, M., GrÃ©gori, G.J., Grisoni, J.-M., Pedrotti, M.L., Mousseau, L., Artigas, L.F., Marro, S., Garcia, N., Passafiume, O., Denis, M.J., 2014. Onset of the spring bloom in the northwestern Mediterranean Sea: influence of environmental pulse events on the in situ hourly-scale dynamics of the phytoplankton community structure. *Frontiers in Microbiology* 5. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00387>
- Torres, R.J., Abessa, D.M.S., Santos, F.C., Maranhão, L.A., Davanzo, M.B., do Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.A., 2009. Effects of dredging operations on sediment quality: contaminant mobilization in dredged sediments from the Port of Santos, SP, Brazil. *Journal of Soils and Sediments* 9, 420–432. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0121-x>
- Tortorici, J., 2019. Economie circulaire : quand les sédiments s’y collent [WWW Document]. URL <https://www.environnement-magazine.fr/recyclage/article/2019/10/15/126318/economie-circulaire-quand-les-sediments-collent>
- Truesdale, V.W., Smith, C.J., 1976. The Automatic Determination of Silicate Dissolved in Natural Fresh Water by Means of Procedures Involving the Use of Either a- or P-Molybdosilicic Acid. *The Analyst* 101, 13.
- Truesdale, V.W., Smith, C.J., 1975. The formation of molybdosilicic acids from mixed solutions of molybdate and silicate. *The Analyst* 100, 203. <https://doi.org/10.1039/an9750000203>
- Tuominen, L., 1994. Comparison of Methods for Inhibiting Bacterial Activity in Sediment. *Applied and Environmental Microbiology* 60, 3454–3457.
- Ujevic, I., Odžak, N., Barić, A., 2000. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Water Research* 34, 3055–3061. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00376-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00376-0)
- Van den Berg, G.A., Meijers, G.G.A., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G., 2001. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water Research* 35, 1979–1986. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00452-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00452-8)
- Vdović, N., Billon, G., Gabelle, C., Potdevin, J.-L., 2006. Remobilization of metals from slag and polluted sediments (Case Study: The canal of the Deûle River, northern France). *Environmental Pollution* 141, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.034>
- Vidal-Durà, A., Burke, I.T., Stewart, D.I., Mortimer, R.J.G., 2018. Reoxidation of estuarine sediments during simulated resuspension events Effects on nutrient and trace metal mobilisation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 207, 40–55. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.024>
- Wada, O., 2003. What are Trace Elements? Their deficiency and excess states. *Journal of the Japan Medical Association* 129, 607–6112.
- Wafo, E., Abou, L., Nicolay, A., Boissery, P., Perez, T., Ngono Abondo, R., Garnier, C., Chacha, M., Portugal, H., 2016. A chronicle of the changes undergone by a maritime territory, the Bay of Toulon (Var Coast, France), and their consequences on PCB contamination. *SpringerPlus* 5. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2715-2>
- Wang, C.-Y., Wang, F., Wang, T., Yang, X.-L., Bian, Y.-R., Kengara, F.O., Li, Z.-B., Jiang, X., 2011. Effects of Autoclaving and Mercuric Chloride Sterilization on PAHs Dissipation in a Two-Liquid-Phase Soil Slurry. *Pedosphere* 21, 56–64. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60079-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60079-3)
- Wang, W., Wang, W.-X., 2016. Phase partitioning of trace metals in a contaminated estuary influenced by industrial effluent discharge. *Environmental Pollution* 214, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.059>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Waring, J.S., Maher, W.A., Krikowa, F., 2006. Trace metal bioaccumulation in eight common coastal Australian polychaeta. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1149. <https://doi.org/10.1039/b612509n>
- Whitman, W.B., Coleman, D.C., Wiebe, W.J., 1998. Prokaryotes: The unseen majority. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 95, 6578–6583. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.12.6578>
- Williams, T.J., Wilkins, D., Long, E., Evans, F., DeMaere, M.Z., Raftery, M.J., Cavicchioli, R., 2013. The role of planktonic *Flavobacteria* in processing algal organic matter in coastal East Antarctica revealed using metagenomics and metaproteomics: Metaproteomics of marine Antarctic *Flavobacteria*. *Environmental Microbiology* 15, 1302–1317. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12017>
- Winter, C., Bouvier, T., Weinbauer, M.G., Thingstad, T.F., 2010. Trade-Offs between Competition and Defense Specialists among Unicellular Planktonic Organisms: the “Killing the Winner” Hypothesis Revisited. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 74, 42–57. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00034-09>
- Wolf, D.C., Dao, T.H., Scott, H.D., Lavy, T.L., 1989. Influence of Sterilization Methods on Selected Soil Microbiological, Physical, and Chemical Properties. *Journal of Environment Quality* 18, 39. <https://doi.org/10.2134/jeq1989.00472425001800010007x>
- Won, N.-I., Kim, K.-H., Kang, J., Park, S., Lee, H., 2017. Exploring the Impacts of Anthropogenic Disturbance on Seawater and Sediment Microbial Communities in Korean Coastal Waters Using Metagenomics Analysis. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14, 130. <https://doi.org/10.3390/ijerph14020130>
- Wu, Z., Wang, S., He, M., Wu, F., 2015. The measurement of metals by diffusive gradients in thin films (DGT) at sediment/water interface (SWI) of bay and remobilization assessment. *Environmental Earth Sciences* 73, 6283–6295. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3851-z>
- Xie, M., Alsina, M.A., Yuen, J., Packman, A.I., Gaillard, J.-F., 2019. Effects of resuspension on the mobility and chemical speciation of zinc in contaminated sediments. *Journal of Hazardous Materials* 364, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.043>
- Ye, S., Laws, E.A., Gambrell, R., 2013. Trace element remobilization following the resuspension of sediments under controlled redox conditions: City Park Lake, Baton Rouge, LA. *Applied Geochemistry* 28, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.09.008>
- Yoshikawa, T., Tomizawa, K., Okamoto, Y., Watanabe, K., Salaenoi, J., Hayashizaki, K., Kurokura, H., Ishikawa, S., 2017. Nutrients, light and phytoplankton production in the shallow, tropical coastal waters of Bandon Bay, Southern Thailand. *Marine Ecology* 38, e12475. <https://doi.org/10.1111/maec.12475>
- Zepp, R.G., Sheldon, W.M., Moran, M.A., 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. *Marine Chemistry* 89, 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>
- Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Zeng, G., Shen, X., Zhang, Y., Liu, J., 2007. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials* 147, 534–539. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.048>
- Zhuang, Y., Allen, H.E., Fu, G., 1994. Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13, 717–724. <https://doi.org/10.1002/etc.5620130505>
- Zimmermann, S., Sures, B., 2018. Lessons learned from studies with the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* exposed to platinum, palladium and rhodium. *Science of The Total Environment* 615, 1396–1405. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.204>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Zouch, H., Cabrol, L., Chifflet, S., Tedetti, M., Karray, F., Zaghdien, H., Sayadi, S., Quéméneur, M., 2018. Effect of Acidic Industrial Effluent Release on Microbial Diversity and Trace Metal Dynamics During Resuspension of Coastal Sediment. *Frontiers in Microbiology* 9. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.03103>
- Zurbrick, C.M., Gallon, C., Flegal, A.R., 2017. Historic and Industrial Lead within the Northwest Pacific Ocean Evidenced by Lead Isotopes in Seawater. *Environmental Science & Technology* 51, 1203–1212. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04666>

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

Publications parues

Layglon N., Misson B., Durrieu G., Coclet C., D'Onofrio S. Dang D. H., François D., Mullot J-U., Mounier S., Lenoble V., Omanović D., Garnier C., 2020. Long-term monitoring emphasizes impacts of the dredging on dissolved Cu and Pb contamination along with ultraplankton distribution and structure in Toulon Bay (NW Mediterranean Sea, France). Marine Pollution Bulletin <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111196>

Coclet C., Garnier C., Durrieu G., D'Onofrio S. **Layglon N.**, Briand J-F. Misson B., 2020. Impacts of copper and lead exposure on prokaryotic communities from contaminated contrasted coastal seawaters: the influence of previous metal exposure. FEMS Microbiology Ecology <https://doi.org/10.1093/femsec/fiaa048>

Layglon N., Misson, B., Mounier, S., Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., 2020. Have decades of abiotic studies in sediments been misinterpreted? Science of The Total Environment 707, 135949. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135949>

Dang, D.H., **Layglon, N.**, Ferretto, N., Omanović, D., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Mounier, S., Garnier, C., 2020. Kinetic processes of copper and lead remobilization during sediment resuspension of marine polluted sediments. Science of The Total Environment 698, 134120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134120>

Pađan, J., Marcinek, S., Cindrić, A.-M., **Layglon, N.**, Garnier, C., Salaün, P., Cobelo-García, A., Omanović, D., 2019. Determination of sub-picomolar levels of platinum in the pristine Krka River estuary (Croatia) using improved voltammetric methodology. Environmental Chemistry. <https://doi.org/10.1071/EN19157>

Pađan, J., Marcinek, S., Cindrić, A.-M., **Layglon, N.**, Lenoble, V., Salaün, P., Garnier, C., Omanović, D., 2019. Improved voltammetric methodology for chromium redox speciation in estuarine waters. Analytica Chimica Acta 1089, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.014>

Dang. D. H., Evans R. D., Durrieu G., **Layglon N.**, El Houssainy A., Mullot J-U., Lenoble V. Mounier S. Garnier C., 2018. Quantitative model of carbon and nitrogen isotope

composition to highlight phosphorus cycling and sources in coastal sediments (Toulon Bay, France). Chemosphere 195 683-692. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.109

Publications soumises

Jacquet S., Monnin C., Herlory O., Mille D., Dufour A., Oursel B., Heimbürger-Boavia L.-E., D'Onofrio S., **Layglon N.**, Garnier C. Characterization of the submarine disposal of a Bayer effluent (Gardanne alumina plant, southern France): I. Size distribution, chemical composition and settling rate of particles forming at the outfall. Chemosphere (Mai 2020).

Layglon N., Misson, B., Gallois N., D'Onofrio S., Lenoble, V., Mounier, S., Omanović, D., Garnier, C. Abiotic reactions regulate metals behavior during sediment resuspension in seawater. Chemosphere (Avril 2020).

Layglon N., Lenoble, V., Longo L., Doumandji N., D'Onofrio S., Misson, B., Tessier E., Mullot J.-U., Sartori D., Mounier, S., Omanović, D., Garnier, C. Diagenetic progression variations in surface sediments as a response of anthropization context. Anthropocene (Mars 2020).

Paix B., **Layglon N.**, Le Poupon C., D'Onofrio S., Durrieu G., Misson B., Garnier C., Culioli G., Briand J.-F. A multi-omics approach deciphers how temperature and copper stress shape seaweed- surface microbiota interactions on the NW Mediterranean coast. Microbiome (Juin 2020).

Publications en révisions

Marcinek S., Santinelli C., Cindrić A.-M., Evangelista V., Gonnelli M., **Layglon, N.**, Mounier S., Lenoble V., Omanović D. Dissolved organic matter dynamics in the pristine Krka River estuary (Croatia). Marine Chemistry (Juin 2020).

Publications en préparation

Layglon N., Lenoble, V., Longo L., D'Onofrio S., Misson, B., Mounier, S., Omanović, D., Garnier, C. Dynamics of Cu, Cd, Pb, Mn and Fe remobilization of contaminated sediments: role of physico-chemical conditions.

Lenoble, V., **Layglon, N.**, Lallaizon Y., Pages C., D'Onofrio S., Misson B., Deciphering copper and zinc leaching from antifouling paints with different operating modes: flux determination and toxicity evidence.

Sartori D., **Layglon, N.**, D'Onofrio S., Macchia S., Scuderi A., Pellegrini D., Misson B., Environmental risk assessment of marine sediments resuspension combining heavy trace metals kinetics analyses with the *Paracentrotus lividus* embryo development test.

Sartori D., Macchia S., **Layglon, N.**, D'Onofrio S., Misson B., Piccione M., Scuderi A., Pilato F., Giuliani S., Pellegrini D., Gaion A. Elutriate preparation affects embryo development test with *Paracentrotus lividus*: an in-depth study on the differences between two protocols and three different sediment/water mixing times.

Paix B., Potin P., **Layglon N.**, Le Poupon C., Misson B., Leblanc C., Culioli G., Briand J-F. Synergistic effects of temperature and light affect the relationship between *Taonia atomaria* and its epibacterial community : a mesocosm study. Molecular ecology.

Congrès internationaux

Layglon N., Misson B., Lenoble V., Omanović D., Garnier C., Effect of sodium azide (NaN₃) onto trace element's mobility during laboratory resuspension experiment. Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée (CIESM) Flash talk and poster, Cascais, Portugal (07-11 Octobre 2019).

Sala A., Brisset H., Margaillan A., Lenoble V., **Layglon N.**, Mullot J-U., Branger C., Synthesis of Copper-Imprinted Polymer for Copper Detection. Graduate Student Symposium on Molecular Imprinting (GSS MIP) Oral communication, Berlin, Allemagne (28-30 Août 2019).

Layglon N., Misson B., Lenoble V., Omanović D., Garnier C., Effect of sodium azide (NaN₃) onto Dissolved Organic Carbon mobility during laboratory resuspension experiment. Goldschmidt Flash talk and poster, Barcelone, Espagne (19-23 Août 2019).

Layglon N., Misson B., Lenoble V., Mounier S., Omanović D., Garnier C., Sediment dredging: which impact on water column contamination? MEBTRACE Workshop Oral communication, Šibenik, Croatie (13 Juillet 2019).

Layglon N., D'Onofrio S., G.Durrieu, Omanović D., Misson B., Lenoble V., Mounier S., Garnier C., Behavior of trace elements during resuspension of contaminated sediments in the coastal area. European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC) Oral communication, Clermont-Ferrand, France (03-06 Décembre 2018).

Durrieu G., **Layglon N.**, Vermeersch R., D'Onofrio S., Mounier S., Omanovic D., Garnier C., Variation of particulate trace metals in two small rivers discharging in Toulon Bay: Raw and net fluxes European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC) Poster Clermont-Ferrand, France (03-06 Décembre 2018).

Layglon N., Doumandji N., D'Onofrio S., G.Durrieu, Misson B., Lenoble V., Mounier S., Garnier C., Behavior of organic matter during resuspension of contaminated sediments in the coastal area. International Workshop On Organic Matter Spectroscopy (WOMS) Oral communication, Carqueiranne, France (23-27 Octobre 2018).

Marcinek S., **Layglon N.**, Pađan J., Cindrić A-M., Santinelli C., Gonelli M., Garnier C., Mounier S., Omanović D., 2018. International Workshop On Organic Matter Spectroscopy (WOMS) Oral communication, Carqueiranne, France (23-27 Octobre 2018).

Pađan J., Marcinek S., Cindrić A-M., **Layglon N.**, Garnier C., Omanović D., Determination of sub-pico-molar levels of platinum in the Krka River estuary (Croatia). 40th International Conference on Environmental & Food Monitoring, Saint jacques de Compostelle Oral communication, Espagne (19-22 Juin 2018).

Rene W., **Layglon N.**, Lenoble V., Thirion-Moreau N., Arab M., Branger C., A new sensitive and selective fluorescent monomer for the development of Pb²⁺ Ion Imprinted Polymers. Graduate Student Symposium on Molecular Imprinting (GSS MIP) Oral communication, Porto, Portugal (08-09 Juin 2018).

Congrès nationaux

Rene W., **Layglon N.**, Lenoble V., Thirion-Moreau N., Arab M., Branger C., Nouvelle sonde fluorescente sélective et sensible pour la détection des ions Pb²⁺. Société Chimique de France (SCF) Oral communication, Marseille, France (27 Avril 2017).

Nicolas LAYGLON

Mediterranean Institute of Oceanography (M.I.O.), Université de Toulon

Comportement des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments contaminés en zone côtière

Résumé

Les éléments traces métalliques arrivant dans le milieu marin s'accumulent naturellement dans les sédiments. En zone portuaire, ces sédiments peuvent être remis en suspension dans la colonne d'eau par des phénomènes naturels (houles, tempêtes...) et/ou anthropiques (trafic maritime, activité de dragage). En particulier, la Méditerranée Nord-occidentale représente un lieu d'échanges maritimes conséquents, engendrant des événements de remise en suspension d'origine anthropique fréquents, tout en étant peu soumise à l'influence des phénomènes naturels liés aux marées. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse consistaient à étudier le potentiel de remobilisation des éléments traces lors d'événements de remise en suspension afin d'apporter des connaissances contribuant à mieux prédire et ainsi mieux gérer le risque associé. Les cinétiques de transferts des ETMMs, étudiés lors d'expérimentations en laboratoire, ont été précisées à la lumière de la variabilité des contextes portuaires. Le transfert des ETMMs durant les 5 premiers jours de remise en suspension est apparu déterminé principalement par des processus abiotiques. La compréhension de ces processus a permis d'expliquer partiellement les observations de terrain réalisées lors d'une étude d'impact d'une opération de dragage.

Mot clés : Eléments traces métalliques, Sédiments, Mélange eau-sédiment, Dynamique de transfert, Mer Méditerranée, Environnement côtier.

Behavior of trace metal elements during resuspension of contaminated sediments in the coastal area

Abstract

Trace metal elements entering marine environment accumulate in the sediments. In harbor areas, sediment can be resuspended in the water column following natural (swells, storms ...) and/or anthropic events (maritime traffic, dredging activity). In particular, the Mediterranean Sea represents a significant maritime trade route, generating frequent resuspension events of anthropic origin, while being slightly subjected to the influence of natural tidal phenomena. In this context, the objectives of this thesis consisted in evaluating the potential of trace elements during re-suspension events in order to provide knowledge that would help to better predict and thus better manage the associated risk. The kinetics of trace metal elements, studied in laboratory experiments, were specified in light of the variability of harbor contexts. During the first 5 days of suspension, trace elements transfers appeared mainly determined by abiotic processes. The understanding of these processes partially explained the field observations performed during an impact study of a dredging operation.

Keywords : Trace metal elements, Sediments, Water-sediment mixing, Dynamic of transfer, Mediterranean Sea, Coastal environment.