

Master mention « Géosciences Marines et Environnements Aquatiques »

Détermination des concentrations du phosphore et les éléments traces métalliques dans le sédiment des lagunes de Languedoc Roussillon (Bages, Méjean et Ayrolle)



BOUDJELLABA Djamel

Sous la direction de : Mr AUBERT

Année universitaire 2012-2013

Remerciement

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à:

Mme BUSCAIL qui m'a guidé tous le long de mon stage

A Mr OUISSE qui à très aimablement accepté de répondre à mes questions

A l'équipe de l'IFREMER qui m'a fait confiance

Je tiens à remercier d'une façon toute particulière mon promoteur Mr AUBERT d'avoir accepté de m'encadrer et de veiller au bon déroulement de mon stage.

J'associe à ces remerciements toute l'équipe du CEFREM, et très particulièrement Mr MINNETI pour son aide précieuse dans le laboratoire.

Je réserve une sympathie amicale à Melle DJAOUDI qui m'a aidé pour la réalisation de ce manuscrit.

Enfin, je souhaite remercier du fond du cœur ma chère famille de m'avoir encouragé et pousser à aller toujours de l'avant.

Résumé

Dans le but d'évaluer le degré d'eutrophisation de trois lagunes Ayrolle, Bages et Méjean. Des mesures de phosphore ont été réalisées sur des sédiments prélevés lors de la campagne RESTOLAG en Avril, 2012.

Une mesure des concentrations en éléments traces métalliques a aussi été effectuée, pour mieux visualiser l'impact des différents rejets affectant ces milieux très sensible à la pollution.

La comparaison des résultats obtenus au cours de cette étude avec ceux de la littérature nous renseignera sur l'évolution de ces environnements soumis à tant de pression anthropiques.

Abstract

In order to assess the degree of eutrophication of three lagoons Ayrolle, Bages and Mejean, phosphorus measurements were performed on sediments collected in the cruise RESTOLAG in April, 2012.

Trace metals were also measured to better visualize the impact of different discharges affecting these sensitive areas to pollution.

Comparison of the results obtained in this study with those in the literature will inform us about the evolution of these environments subjected to anthropogenic pressure.

MASTER 1 GEOSCIENCES MARINES ET ENVIRONNEMENTS AQUATIQUES

2012-2013

Sommaire

I. Introduction

II. Généralités

I.1. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)

I.2. Généralités sur le phosphore

III. Matériel et méthodes

I. Zone d'étude

I.1. Les étangs du Narbonnais

I.2. Les étangs Palavasiens

II. Travaux effectués au laboratoire

II.1. Matériel utilisés

II.2. Prétraitement

II.3. Traitement des échantillons pour l'analyse des ETM et du Phosphore

A) Analyse chimique

B) Analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS)

IV. Résultats

I. Vérification de la méthode d'analyse

II. Analyse de la variabilité spatiale du phosphore

III. Les éléments traces métalliques

V. Discussions

I. Le phosphore

II. Les éléments traces métalliques

Conclusion

I. Introduction

Les lagunes côtières, qui couvrent 13% des zones côtières de la planète, sont parmi les plus productives des écosystèmes de la biosphère (NIXON 1982). Leurs principales caractéristiques sont l'eau saumâtre, petite profondeur et une productivité élevée.

les sédiments jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques (POMEROY, SMITH, et GRANT 1965) Ils agissent comme un puits de matière détritiques et fournissent des nutriments minéraux (LIJKLEMA 1986) . En outre, les processus biogéochimiques se produisent dans les sédiments.

Le phosphate est un nutriment essentiel qui se trouve à faible concentration dans l'environnement aquatique. La production primaire est contrôlée essentiellement par le phosphate dans les lacs (VAN DEN BROECK et MOUTIN 2002), mais par les nitrates dans la mer (VAN DEN BROECK et MOUTIN 2002)

Les concentrations en phosphore total des sédiments varient de 0.02 à 0.1 mgP.cm⁻³ selon le degré d'eutrophisation. Les sédiments fonctionnent comme un piège et un réservoir à phosphore selon les conditions physico-chimiques, le pH, l'état d'oxygénation de la colonne d'eau. Ils reçoivent du phosphore particulaire et adsorbent, éventuellement, du phosphore dissous.

En raison de l'augmentation de l'apport et de l'accumulation progressive d'éléments nutritifs et le faible renouvellement d'eau (high temperature, limited rainfall periods, low tidal currents, (BACHER, BIOTEAU, et CHAPELLE 1995), les lagunes méditerranéennes (Languedoc, France) formées pendant les derniers stades de la transgression Holocène, sont soumises à une eutrophisation considérable: algues suivies par des conditions anoxiques telle que la crise anoxique du bassin de Thau (JUGE et al. 1997) et cela résulte de l'accumulation des nutriments dans les sédiments, où ils deviennent plus concentrés que dans l'eau. Partie d'entre eux peut, sous certaines conditions et selon différents procédés, retourner en solution (LERMAN 1978).

Les sédiments des lagunes côtières, zone tampon entre le milieu terrestre et le domaine marin, peuvent être le réceptacle de nombreuses pollutions fixées sur la matière minérale ou organique particulaire (BUSCAIL et al. 2009) et qui constituent le réservoir ultime de divers matériaux issus du continent. Le rôle de la matière organique dans la complexation de certains éléments métalliques, au sein du milieu liquide et des sédiments, n'est plus à souligner (BUSCAIL et al. 2009)

Beaucoup de ces substances, métaux traces par exemple, proviennent, soit du résultat de processus naturels soit de l'activité anthropique.

Dans l'époque préindustrielle, les contaminants anthropiques telles que les métaux traces sont souvent associés à des particules de sédiments fins et affectées par le processus d'accumulation de sédiments. De nombreuses études ont été menées pour tracer et dater l'impact des activités anthropiques dans les sols et les sédiments. La contamination des sédiments a été étudiée principalement dans les zones côtières (FRIGNANI et al. 1997) et (BAY et al. 2003)

L'accumulation de ces éléments chimiques dans les sédiments déposés principalement sur le fond peut constituer un puits de polluants par le jeu des remobilisations par divers processus. À l'instar de la majorité des lagunes côtières françaises, les lagunes Bages, Ayrolles (Etangs Narbonnais) et Méjean, connaissent de sérieux problèmes environnementaux, des lagunes

occasionnées par un bassin versant industrialisé où le risque prédominant en terme de pollution est les rejets d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées des différentes STEP, ou des rejets d'usines parvenant aux lagunes par l'intermédiaire des cours d'eau.

A ce titre, plusieurs programmes régionaux de surveillance de l'environnement sont développés tel que le Réseau RNO (Réseau National d'Observation) de la qualité du milieu marin qui été créé en 1979 puis a été remplacé par le Réseau ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique) en 2008, le parc Narbonnais et l'IFREMER.

Ce stage s'inscrit dans le cadre du programme RESTOLAG sous la responsabilité de l'IFREMER, qui se focalise sur les processus impliqués dans le devenir des charges internes en azote et phosphore responsables de l'eutrophisation dans les lagunes des côtes languedociennes et la potentialité des herbiers à favoriser la réduction de ces charges à des niveaux acceptables. Le CEFREM en tant que partenaire s'est engagé à déterminer les concentrations et stocks de Phosphore dans le sédiment des lagunes ciblées (Bages-Sigean, Méjean et Ayrolle) en fonction de leur degré d'eutrophisation. En outre, afin de caractériser plus en détail les processus liés à l'anthropisation dans ces milieux, les concentrations de quelques éléments traces métalliques seront également déterminées et viendront mettre en lumière d'autres pratiques liées aux activités humaines.

Cette étude vise à évaluer le degré de contamination et d'eutrophisation respectivement par les éléments traces métalliques, et le phosphore afin de révéler les éventuelles sources de pollution et permettre sa prise en charge par les dispositifs disponibles et les moyens nécessaires et adéquats.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres: le premier fait l'objet d'une petite introduction au thème, le second présente une quelques généralités concernant les éléments traces métalliques et le phosphore. Le troisième chapitre décrit la stratégie expérimentale pour laquelle nous avons opté (prélèvements, échantillonnages), la zone d'étude et le protocole d'analyse (techniques analytiques). Ensuite, les résultats acquis au cours de ces expérimentations terrains et leurs interprétations font l'objet du quatrième et dernier chapitre de résultats et discussions. Enfin une conclusion générale clôture ce mémoire.

II. Généralités

I. Généralités

I.1. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)

Pour les éléments traces métalliques beaucoup de définitions sont attribuées, parmi eux on trouve: Les éléments traces métalliques sont définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas

particulièrement « lourds » (le chrome, le cuivre et le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde et le sélénium qui appartient aux non-métaux). Ce terme générique désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation « éléments traces métalliques » -ETM- est préférable à celle de métaux lourds.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³.

D'autres considèrent que les éléments traces métalliques sont les éléments métalliques compris

entre le cuivre et le plomb dans le tableau périodique de Mendeleïev (tableau1) ou encore que ce sont les éléments métalliques situés à partir de la quatrième période de ce même tableau. En France, l'Académie des Sciences prend en considération neuf éléments sous la dénomination « éléments en traces métalliques » : Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb, Sélénium et Zinc. Les métaux lourds sont considérés comme l'une des principales sources de pollution de l'environnement (SASTRE et al. 2002).

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Numéro atomique → Z M ← Masse molaire atomique (g/mol)
 Symbole atomique → X ← Famille
 Nom

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

1 H 1.008
 2 He 4.003
 3 Li 6.941
 4 Be 9.012
 5 B 10.811
 6 C 12.011
 7 N 14.007
 8 O 15.999
 9 F 18.998
 10 Ne 20.180
 11 Na 22.990
 12 Mg 24.305
 13 Al 26.982
 14 Si 28.086
 15 P 30.974
 16 S 32.06
 17 Cl 35.45
 18 Ar 39.948
 19 K 39.098
 20 Ca 40.078
 21 Sc 44.956
 22 Ti 47.88
 23 V 50.942
 24 Cr 52.00
 25 Mn 54.938
 26 Fe 55.845
 27 Co 58.933
 28 Ni 58.69
 29 Cu 63.546
 30 Zn 65.38
 31 Ga 69.723
 32 Ge 72.64
 33 As 74.922
 34 Se 78.96
 35 Br 79.904
 36 Kr 83.80
 37 Rb 85.468
 38 Sr 87.62
 39 Y 88.906
 40 Zr 91.224
 41 Nb 92.906
 42 Mo 95.94
 43 Tc 98.906
 44 Ru 101.07
 45 Rh 102.91
 46 Pd 106.42
 47 Ag 107.87
 48 Cd 112.41
 49 In 114.82
 50 Sn 118.71
 51 Sb 121.76
 52 Te 127.60
 53 I 126.91
 54 Xe 131.29
 55 Cs 132.91
 56 Ba 137.33
 57 La 138.91
 58 Ce 140.12
 59 Pr 140.91
 60 Nd 144.24
 61 Pm 144.91
 62 Sm 150.36
 63 Eu 151.96
 64 Gd 157.25
 65 Tb 158.93
 66 Dy 162.50
 67 Ho 164.93
 68 Er 167.26
 69 Tm 168.93
 70 Yb 173.05
 71 Lu 174.97
 72 Hf 178.49
 73 Ta 180.95
 74 W 183.84
 75 Re 186.21
 76 Os 190.23
 77 Ir 192.22
 78 Pt 195.08
 79 Au 196.97
 80 Hg 200.59
 81 Tl 204.38
 82 Pb 207.2
 83 Bi 208.98
 84 Po 209
 85 At 210
 86 Rn 222
 87 Fr 223
 88 Ra 226
 89 Ac 227
 90 Th 232.04
 91 Pa 231.04
 92 U 238.03
 93 Np 237.05
 94 Pu 244.06
 95 Am 243.06
 96 Cm 247.07
 97 Bk 247.07
 98 Cf 251.08
 99 Es 252.08
 100 Fm 257.10
 101 Md 258.10
 102 No 259.10
 103 Lw 262.11
 104 Uuq
 105 Uuh
 106 Uuo

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

Tableau 1: Tableau périodique de Mendeleïev

I.2.Généralités sur le phosphore

L'élément chimique phosphore ' P ', (de numéro atomique 15 et de masse atomique: $30,973762 \pm 0,000002$ u) n'existe dans les eaux que sous forme de phosphates (degré d'oxydation V), organique ou minérale, particulaire ou dissous, non réductible dans les conditions naturelles. Bien que cela puisse prêter à confusion, le terme générique classiquement employé en français est le terme de phosphore, alors qu'en anglais le terme plus adéquat de phosphate est généralement employé. C'est ce terme qui devrait être utilisé.

Le phosphore est un oligoélément indispensable (sous forme de sels) pour de nombreux organismes vivants, et sous forme de phosphate notamment pour les plantes.

Le phosphore est un élément qui n'a pas de réservoir atmosphérique. Aux pH des eaux superficielles, le phosphore minéral est sous forme d'ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} , on dose en général la somme de deux formes exprimée en orthophosphates : PO_4^{3-} . La dissociation s'effectue à partir de l'acide phosphorique selon la formule suivante :



Le phosphore se trouve originellement dans les roches qui composent le globe terrestre. Il arrive dans le milieu marin de plusieurs façons :

- * Phosphore issus des sols, résultant de l'érosion éolienne et hydrique des roches contenant les minéraux primaires phosphatés tels la fluorapatite.
- * Phosphore provenant du lessivage de sols cultivés, qui s'y trouve sous forme adsorbé, minéral (de type apatite), et organique ou d'engrais excédentaire.
- * Phosphore qui est contenu dans les effluents domestiques (en majorité détergents phosphatés, urines et selles).

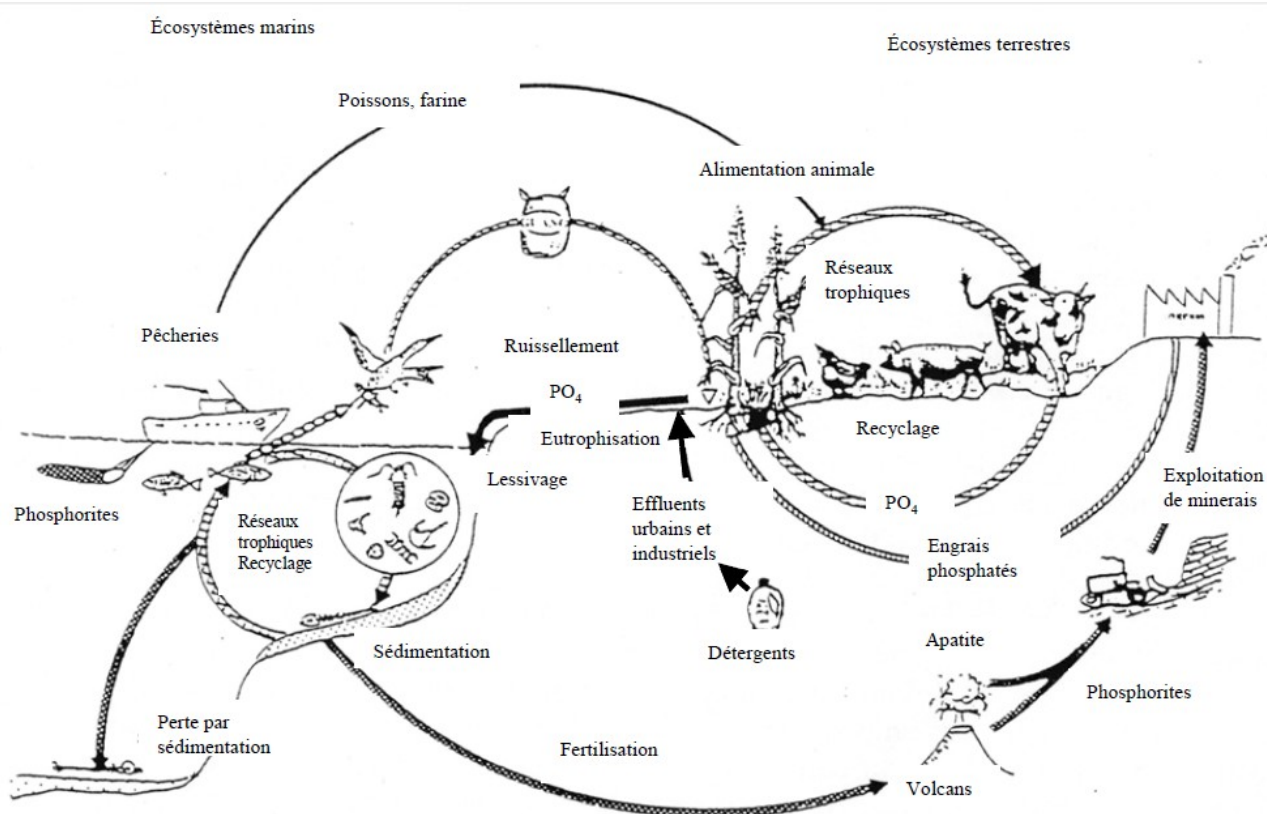


Figure 1 : Illustration de l'interférence du Phosphore et les activités humaines (FAURIE et al. 1998)

III. Matériel et méthodes

I. Zone d'étude

Les deux principaux sites d'échantillonnage sont les étangs Narbonnais et les étangs Palavasiens.

I.1. Les étangs du Narbonnais

La lagune Bages-Sigean est située le long de la côte sud-ouest de la Méditerranée française dans le Golfe du Lion (Languedoc-Roussillon).

La lagune de Bages-Sigean se situe dans le Parc Naturel Régional de la Narbonnaise, créé en 2003 et est également sur le périmètre du SAGE de la Basse Vallée de l'Aude.

La lagune Bages-Sigean couvre 38 km² avec une zone de chalandise de 443 km². Trois rivières non permanentes (Berre, Rieu, Rec du Veyret) et deux écluses permanentes (Robine, Canelou) d'eau douce dans la lagune de décharge qui a été identifié comme étant le transporteur principal de contamination Cd dans la lagune (Figure 2).

L'étang d'Ayrolles : est situé Sur le littoral méditerranéen du département de l'Aude à l'est du Canal de la Robine, est inclus sur le périmètre du Parc naturel régional de la Narbonnaise en Méditerranée, entre l'étang de Bages-Sigean et celui de Campagnol avec lequel il échange les eaux par un petit canal l'étang de l'Ayrolle occupe 1320 ha sur environ 6 km de long pour un volume estimé à 9 Mm³ et une profondeur moyenne de 50 cm (Figure 2).

I.2. Les étangs Palavasiens

L'étang du Méjean-Pérois se situe sur le littoral héraultais, au nord de Palavas-les-Flots. Il fait partie du complexe des étangs palavasiens qui regroupe aujourd'hui 9 étangs. Cette lagune est séparée de la mer par le Canal du Rhône à Sète, par l'étang du Grec, puis par le lido urbanisé de Palavas. L'étang a été délimité au nord-est et au sud-ouest par des aménagements humains (routes). D'une superficie d'environ 730 hectares, l'étang du Méjean-Pérois s'étend sur plus de 5 kilomètres de long et sa largeur varie entre 600 mètres et 2 kilomètres. Il est entouré d'autres lagunes (étang de l'Or, de l'Arnel, du Prévost et du Grec) et de zones humides périphériques (Marais de Lattes), et, est en contact direct avec son bassin versant en grande partie urbanisé (Ville de Montpellier, Lattes, et Pérois). (Figure:3)

● Choix et localisation des stations du prélèvement

Le choix des stations de prélèvement durant la campagne de prélèvement n'était pas inopiné, une carte a été réalisée au préalable en prenant compte de la localisation des principaux points des rejets et des oueds le long des lagunes. Le tableau de l'annexe 1 donne les coordonnées des stations. Les cartes des figures ci-dessous (Figure 2 et 3) donnent le positionnement des stations de prélèvement dans les trois lagunes.



Figure 2: Localisation des stations de prélèvement dans les étangs Narbonnais



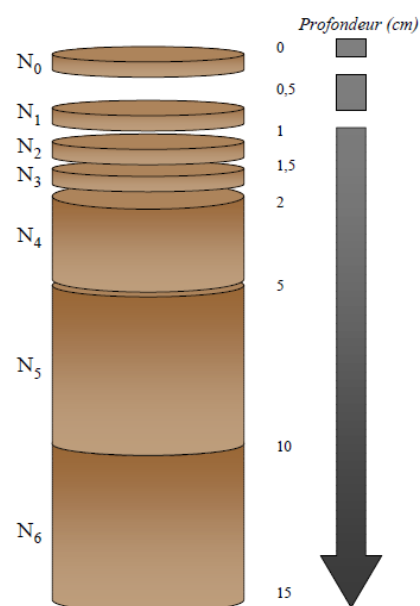
Figure 3: Localisation des stations de prélèvement dans les lagunes de Méjean-Perols

Dans le but d'évaluer le degré de contamination et d'eutrophisation respectivement par les éléments traces métalliques, et le phosphore dans les lagunes Ayrolle, Bages (Narbonne) et Méjean (Montpellier), plusieurs prélèvements ont été réalisés dans les différentes stations citées ci-dessus. La campagne d'échantillonnage a été réalisée en avril 2012.

● Prélèvement et échantillonnage du sédiment

La campagne d'échantillonnage nous a permis la collecte de six (6) carottes effectuées à l'aide d'un carottier, les carottes sont ensuite découpées à bord tous les demi centimètres pour les deux premiers centimètres de la carotte puis une coupe à cinq centimètres et deux autres coupes à 10 et 15 cm de profondeur (dans mon étude je vais juste m'intéresser aux premiers quatre niveaux). Les sédiments ont été ensuite conditionnés dans des sacs en plastiques hermétiques (sachets Minigrip) et mis en chambre froide pour congélation.

Figure 4: Coupe verticale d'une carotte



II. Travaux effectués au laboratoire

II.1 Matériel utilisés

- ▶ Four à micro ondes (pour la minéralisation) ainsi que les liners.
- ▶ Micro-pipette (5000 µl, 750µl et 200µl)
- ▶ Balance de précision
- ▶ Spatule en inox inoxydable/ spatule en téflon
- ▶ Piluliers étiquetés
- ▶ Acides: HF/ HNO₃/ HCl
- ▶ Une hotte

II.2. Prétraitement

N_B: Le prétraitement est réalisé au sein du laboratoire de l'IFREMER.

Les échantillons ramenés lors de la campagne de prélèvement ont été congelés, une fois au laboratoire les échantillons sont lyophilisés, tamisés avec une tamiseuse de 1mm de maille et enfin broyés à l'aide d'un mortier en agate (Figure 5)

Une fois toutes ces étapes sont faites le sédiment est met dans un pilulier étiqueté de la façon ci-dessous (Figure 6).

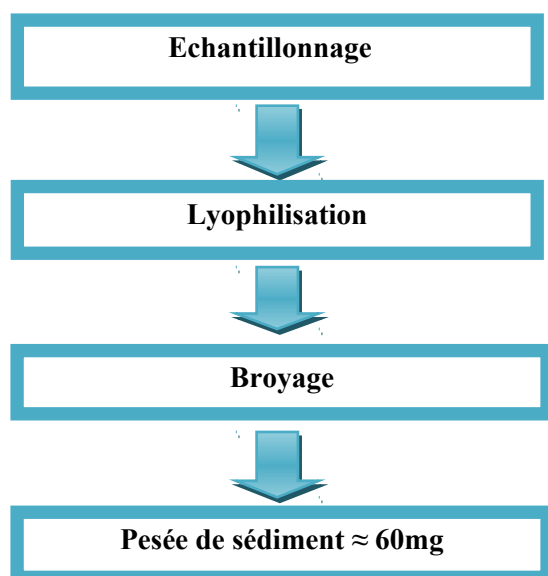


Figure 5: les étapes de prétraitement

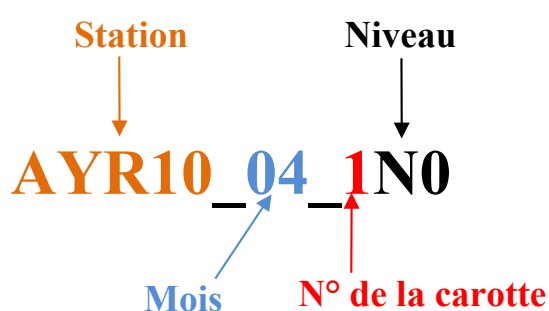


Figure 6: Nomenclature du sédiment

II.3. Traitement des échantillons pour l'analyse des ETM et du Phosphore

Afin de Déterminer les concentrations et stocks de Phosphore ainsi que les concentrations en éléments traces métalliques associés à la phase particulaire, la méthode utilisée consiste à minéraliser totalement les échantillons par une attaque chimique puis à réaliser une analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS).

A) Analyse chimique

La technique de minéralisation utilisée est la digestion au micro-onde avec un mélange d'acides HF/HNO₃/HCL qui a l'avantage de minimiser les risques de contamination et réduit considérablement le temps de minéralisation (BETTINELLI et al. 2000). L'utilisation du mélange d'acides est convenable pour la digestion des matrices complexes telles que les sols, les sédiments contenant des oxydes, des argiles, des silicates et des substances organiques. Le four micro-onde utilisé est un modèle Anton Paar Multiwave 2000 avec une puissance maximale de 1700W. Les acides utilisés : HF, HNO₃ et HCl sont des réactifs de qualité ultra pure adéquat avec l'analyse des ETM.

● Mode opératoire

1. Minéralisation

Environ 60mg de sédiments lyophilisé et broyés sont introduits dans des bombes en téflon auxquels on ajoute 0,7ml d'acide fluorhydrique, 1,5ml d'acide nitrique et 4,5ml d'acide chlorhydrique. A chaque série de digestion comprenant 8 échantillons (4 pour la première série), un standard certifié 1646a (Standard Reference Material_1646a_Estuarine Sediment) est introduit dans un tube avec le mélange d'acide (dans les mêmes conditions).

Aussi un blanc qui ne contient que le mélange d'acides (sans sédiment) est effectué pour quelques séries.

Les liners sont introduits dans le four à micro ondes pendant 52minutes environ, ensuite on fait sortir les liners, sous une hotte on ouvre un petit peu les soupape(venting screw) pour le dégazage, on les laisse refroidir 15minutes environ.



Figure 7: Four à micro ondes

Nettoyage des liners:

Une série de nettoyage suivra obligatoirement une série d'analyse. Dans chaque bombe en téflon on introduit 8ml d' HNO_3 , on ferme et on lance une nouvelle série, après 35 minutes dans le four à micro ondes, on récupère les liners, on les laisse refroidir pendant 15mn, on jette l' HNO_3 , et on rince les bombes en téflon pour être prêt pour une nouvelle minéralisation.

2. Évaporation avec la plaque chauffante

Après le retrait des bouchons, les piluliers sont mis sur la plaque chauffante à une température de 100°C jusqu'à l'évaporation totale de la solution (environ 24h).

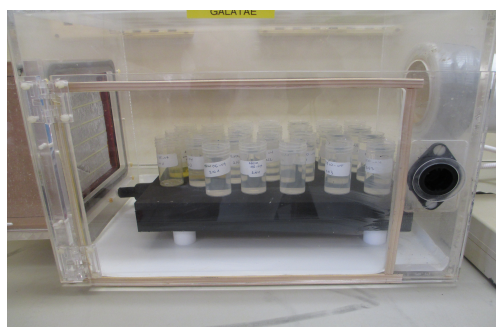


Figure 8: Échantillons sur plaque chauffante

3. La reprise dans l' HNO_3

3.1. Pour les échantillons et les standards

Préparation de la solution mère

Après l'évaporation, on met dans l'échantillon 4ml de HNO_3 qui seront pesés et notés, avec de l'eau Milli-Q on complète jusqu'à 25 ml environ .

Préparation de la solution fille

A partir de la solution mère on prélève 2 grammes environ qu'on va mettre dans un nouveau pilulier et on complète avec de l'eau Milli-Q jusqu'à 10 grammes.

3.2. Pour les blancs

Les blancs sont directement ajustés à 10ml avec de l'eau Milli-Q.

B) Analyse par spectrométrie de masse (ICP-MS)

Les échantillons issus de la campagne « **RESTOLAG - Avril 2012** » ont été analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

Pour des meilleurs résultats lors des analyses par ICP-MS, les concentrations de nos échantillons doivent être inférieures à 0,5 g/l, et c'est le but de préparer des solutions filles à partir des solutions mères (lors de la reprise dans de l' HNO_3) issues de la minéralisation .

- Principe du fonctionnement de l'appareil

L'ICP-MS (**ICP mass spectrometry**) couplée à une torche à plasma est une technique instrumentale d'analyse qui utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse.

Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare les ions formés selon leur rapport masse/charge.

Bien que plusieurs éléments chimiques puissent avoir la même masse (on parle alors d'isobare), chaque élément possède une composition isotopique, c'est-à-dire une distribution de ses atomes entre plusieurs isotopes, unique.

Cette caractéristique permet de s'affranchir des interférences isobariques (c'est-à-dire la superposition à la même masse mesurée des signaux de deux éléments partageant un isobare), et de certifier que le signal mesuré correspond à l'élément recherché. Il permet d'analyser de nombreux éléments en quantité trace au niveau du ppb ($\mu\text{g/l}$ ou ng/g). L'appareil possède une incertitude moyenne restant toutefois inférieure à 3 %.



Figure 9: Spectromètre ICP-MS

- **Préparation des étalons**

On prend 1ml de solution de P et 1 ml de solution multiélémentaire et on ajuste le volume à 10 ml avec de l' HNO₃ à 2%, cela fait une solution n°1 de 1000ppb, de cette dernière solution on prélève 1ml et on ajuste aussi le volume à 10 ml avec de l' HNO₃ à 2 %, cela fait une solution n°2 de 100ppb, on continue les dilutions avec le même principe pour l'obtention des solution n°3,4 et 5 de concentrations respectives 10ppb, 1ppb et 0,1ppb.

- **Les courbes d'étalonnage**

Les concentrations du phosphore et les éléments traces métalliques ont été tirés des courbes d'étalonnages respectives.

$$Y=73607,8226 X + 52229,6167$$

$$R=1,0000$$

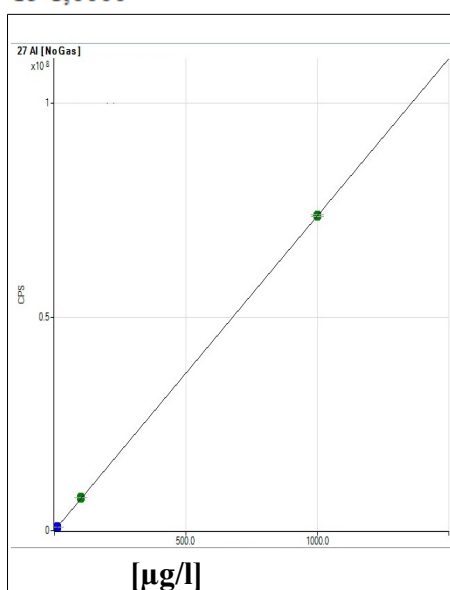


Figure 10: Courbe d'étalonnage d'aluminium

$$Y=4091,5090 X + 65960,1700$$

$$R=1,0000$$

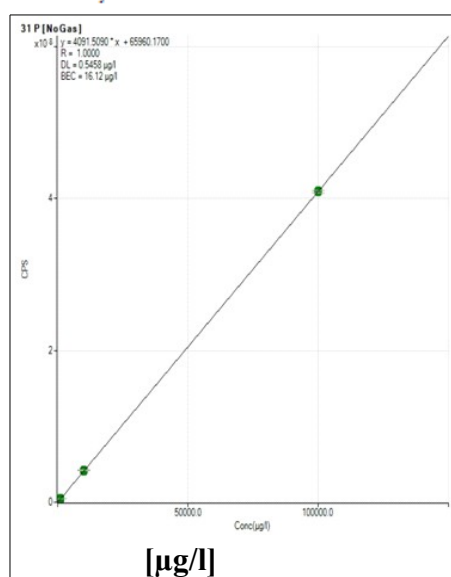


Figure 11: Courbe d'étalonnage de phosphore

IV. Résultats

Les résultats présentés dans ce chapitre sont issus de l'analyse par ICP-MS des sédiments prélevés dans le cadre de la campagne RESTOLAG - Avril 2012.

Les résultats présentés sont relatifs aux teneurs en éléments traces métalliques et en phosphore dans notre zone d'étude.

I. Vérification de la méthode d'analyse

La vérification de la fiabilité de la méthode d'analyse se fait grâce aux étalons de calibrations(vu dans le chapitre précédent) et aux blancs de calibrations(HNO_3 à 2 %).

La précision analytique et la reproductibilité du protocole d'attaque des matières en suspension sont vérifiées grâce à l'analyse du standard certifié 1646a (Estuarine Sediment NIST)(Tableau2). Les analyses se sont effectuées par série d'échantillons, soit 27 séries, 16 entre eux sont faites avec le standard 1646a (Estuarine Sediment NIST), 11 blancs sont aussi analysés. En comparant les valeurs obtenues pour l'analyse de ce standard dans chaque série aux valeurs certifiées, on constate que les concentrations des standards analysés présentent des valeurs en accord avec les concentrations certifiées garantissant la fiabilité des concentrations des échantillons traités(Tableau 3).

Élément	Fraction Massique
Aluminium	$2.297 \pm 0.018 \%$
Argent	$<0.3 \text{ mg/kg}$
Cadmium	$0.148 \pm 0.007 \text{ mg/kg}$
Chrome	$40.9 \pm 1.9 \text{ mg/kg}$
Cobalt	5 mg/kg
Cuivre	$10.01 \pm 0.34 \text{ mg/kg}$
Fer	$2.008 \pm 0.039 \%$
Manganèse	$234.5 \pm 2.8 \text{ mg/kg}$
Nickel	23 mg/kg
Phosphore	$0.027 \pm 0.001 \%$
Plomb	$11.7 \pm 1.2 \text{ mg/kg}$
Vanadium	$44.84 \pm 0.76 \text{ mg/kg}$
Zinc	$48.9 \pm 1.6 \text{ mg/kg}$

Tableau 2 : Tableau des valeurs certifiées et in-certifiées du standard 1646a.

Ces standards(1646a) présentent de bons taux de recouvrement qui varient généralement de 95% à 105%, sauf pour les éléments Ag et de degré moindre le Co du fait que leurs valeurs sont in-certifiées(intervalle de confiance n'est pas indiqué)(Tableau 4).

Éléments	Valeurs certifiées	Valeurs mesurées des standards															
	1646a	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Al %	2,297 ± 0,018	2,265	2,365	2,376	2,108	2,337	2,348	2,233	2,283	1,998	2,328	2,330	2,340	2,313	2,239	1,982	1,994
Fe %	2,008 ± 0,039	1,992	2,100	2,122	1,873	2,076	2,091	1,998	2,018	1,673	2,061	2,065	2,031	2,014	1,924	1,730	1,738
P %	0,027 ± 0,001	0,027	0,029	0,028	0,026	0,029	0,028	0,027	0,027	0,022	0,028	0,028	0,028	0,029	0,027	0,027	0,027
V (mg/kg)	44,84 ± 0,76	43,042	45,077	45,923	40,646	44,568	44,333	42,713	43,812	36,049	44,739	44,285	43,690	43,704	41,275	37,478	37,413
Cr (mg/kg)	40,9 ± 1,9	36,766	43,208	39,026	35,356	38,054	38,000	37,408	38,594	31,459	38,250	38,139	38,545	38,457	35,672	32,850	32,044
Mn (mg/kg)	234,5 ± 2,8	236,463	247,798	249,750	221,956	245,815	245,718	237,963	240,276	196,044	242,843	243,341	242,739	238,510	224,764	204,776	203,941
Ni (mg/kg)	23	21,555	22,684	23,600	18,525	20,941	21,258	19,810	20,218	17,025	20,871	21,933	22,110	21,187	20,483	19,246	18,771
Co (mg/kg)	5	4,503	4,710	4,711	4,748	4,575	4,589	4,356	4,425	3,625	4,524	4,487	4,481	4,444	4,210	3,934	3,904
Cu (mg/kg)	10,01 ± 0,34	12,049	12,337	12,531	10,457	11,232	10,972	11,988	11,470	9,642	10,733	11,230	10,903	11,009	10,294	9,461	9,660
Zn (mg/kg)	48,9 ± 1,6	47,923	48,630	50,414	51,452	56,919	48,267	46,586	56,212	39,797	47,537	48,865	50,010	49,830	47,090	41,679	42,843
Ag (mg/kg)	<0,3	0,228	0,165	0,207	0,184	0,193	0,189	0,181	0,163	0,152	0,193	0,219	0,221	0,230	0,190	0,192	0,178
Cd (mg/kg)	0,148 ± 0,007	0,130	0,176	0,086	0,121	0,151	0,148	0,148	0,112	0,136	0,114	0,121	0,191	0,139	0,149	0,132	0,109
Pb (mg/kg)	11,7 ± 1,2	12,039	12,150	12,611	10,769	11,850	11,584	11,130	11,581	9,110	11,251	11,902	11,588	11,714	10,975	10,598	10,882

Tableau 3: Comparaison entre les valeurs du standard 1646a mesurées et les valeurs du standard 1646 certifiées.

Éléments	Valeurs certifiées 1646a	Taux de recouvrement des standards															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Al %	2,297 ± 0,018	98,61	102,96	103,44	91,77	101,74	102,22	97,21	99,39	110,65	101,35	101,44	101,87	100,70	97,47	86,29	86,81
Fe %	2,008 ± 0,039	99,20	104,58	105,68	93,28	103,39	104,13	99,50	100,50	87,00	102,64	102,84	101,15	100,30	95,82	86,16	86,55
P %	0,027 ± 0,001	100,00	107,41	103,70	96,30	107,41	103,70	100,00	100,00	85,19	103,70	103,70	103,70	107,41	100,00	100,00	100,00
V (mg/kg)	44,84 ± 0,76	95,99	100,53	102,42	90,65	99,39	98,87	95,26	97,71	86,22	99,77	98,76	97,44	97,47	92,05	83,58	83,44
Cr (mg/kg)	40,9 ± 1,9	89,89	105,64	95,42	86,44	93,04	92,91	91,46	94,36	79,17	93,52	93,25	94,24	94,03	87,22	80,32	78,35
Mn (mg/kg)	234,5 ± 2,8	100,84	105,67	106,50	94,65	104,83	104,78	101,48	102,46	90,65	103,56	103,77	103,51	101,71	95,85	87,32	86,97
Ni (mg/kg)	23	93,72	98,63	102,61	80,54	91,05	92,43	86,13	87,90	77,04	90,74	95,36	96,13	92,12	89,06	83,68	81,61
Co (mg/kg)	5	90,06	94,20	94,22	94,96	91,50	91,78	87,12	88,50	77,68	90,48	89,74	89,62	88,88	84,20	78,68	78,08
Cu (mg/kg)	10,01 ± 0,34	120,37	123,25	125,18	104,47	112,21	109,61	119,76	114,59	99,20	107,22	112,19	108,92	109,98	102,84	94,52	96,50
Zn (mg/kg)	48,9 ± 1,6	98,00	99,45	103,10	105,22	116,40	98,71	95,27	114,95	84,50	97,21	99,93	102,27	101,90	96,30	85,23	87,61
Ag (mg/kg)	<0,3	76,00	55,00	69,00	61,33	64,33	63,00	60,33	54,33	52,67	64,33	73,00	73,67	76,67	63,33	64,00	59,33
Cd (mg/kg)	0,148 ± 0,007	87,71	119,07	58,13	81,53	101,81	99,78	100,16	75,68	91,73	77,01	81,64	128,74	93,60	100,90	89,52	73,57
Pb (mg/kg)	11,7 ± 1,2	102,90	103,85	107,79	92,04	101,28	99,01	95,13	98,98	78,63	96,16	101,73	99,04	100,12	93,80	90,58	93,01

Tableau 4: Taux de recouvrement des standards

II. Analyse de la variabilité spatiale du phosphore

Les concentrations en phosphore sont situées entre un maximum de 0,097% et un minimum de 0,020%, ce qui présente un facteur de variation de 20,62% qui est assez important.

- **Station Ayrolle:**

Cette station présente des faibles concentrations situées entre un maximum de 0,061% et un minimum de 0,020%, toutes les stations présentent la même allure avec un gradient de décroissance de la surface avec une concentration moyenne de 0,061% vers la profondeur avec une concentration moyenne de 0,029%, sauf pour la carotte n°6 entre [0-1,25cm] la concentration est inférieure à celles des autres carottes.

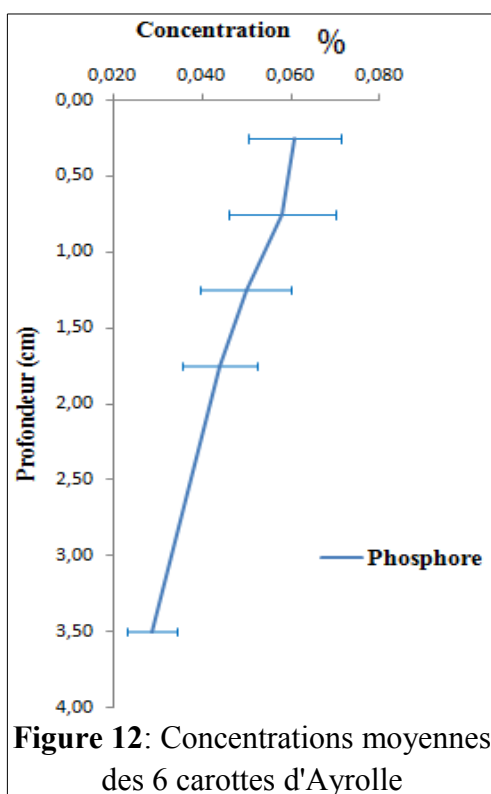


Figure 12: Concentrations moyennes des 6 carottes d'Ayrolle

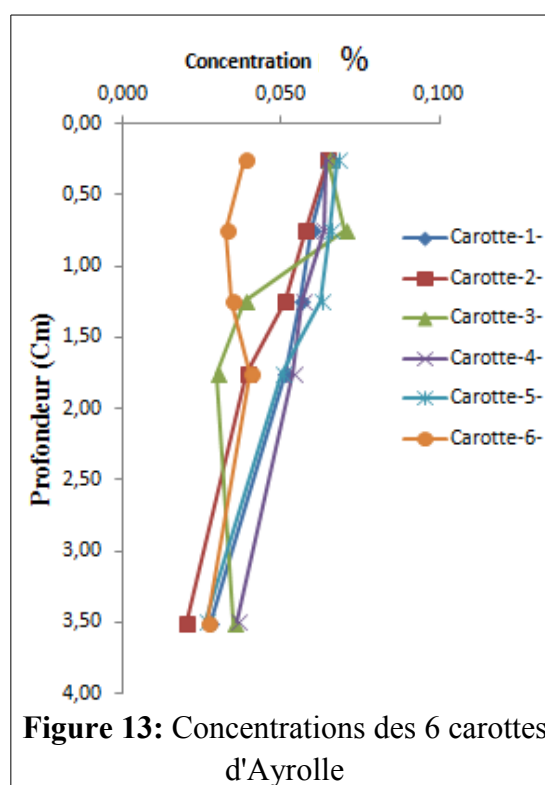


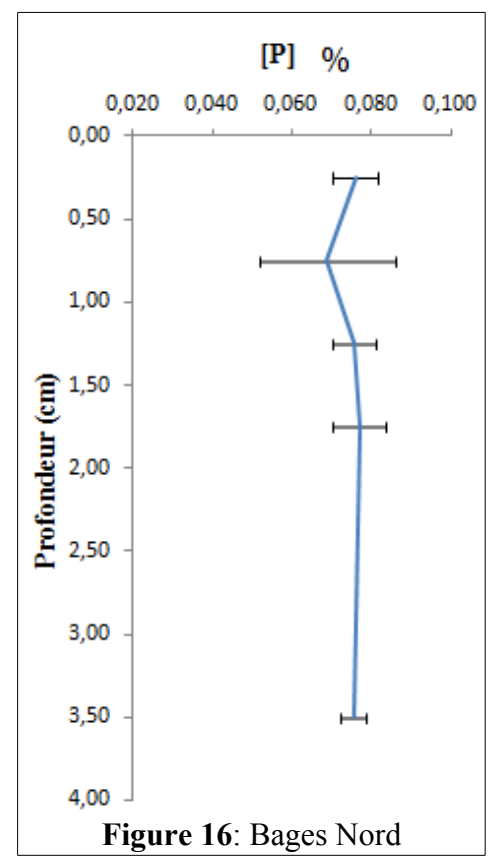
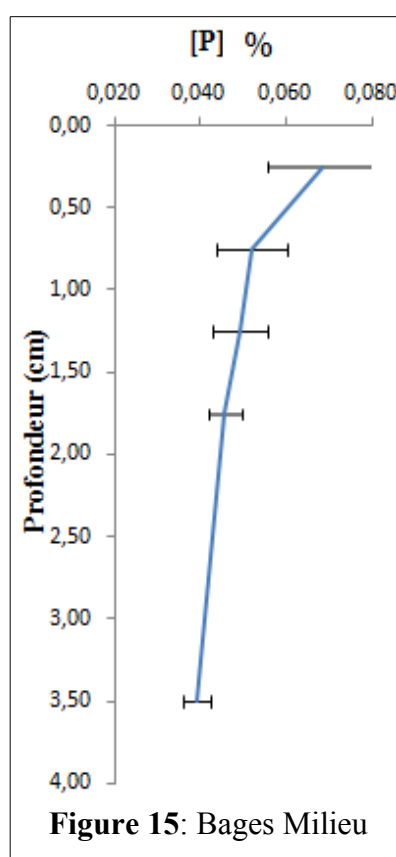
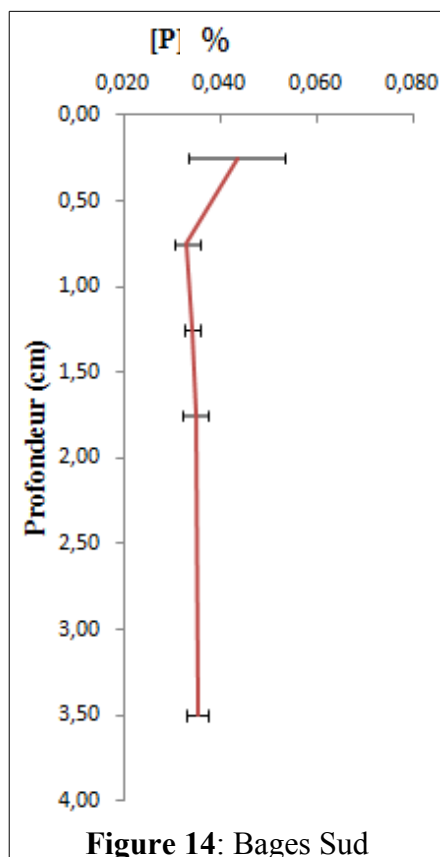
Figure 13: Concentrations des 6 carottes d'Ayrolle

- **Station Bages Nord/Milieu/Sud**

La station de Bages Sud présente les plus faibles concentrations en phosphore qui sont situées entre un maximum de 0,043% situé entre [0-0,5cm], et un minimum de 0,033% situé entre [0,5-1cm]. La courbe présente un gradient de décroissance de la surface jusqu'à 0,75cm, juste après elle présente un gradient de croissance jusqu'à 5cm de profondeur.

La station de Bages Milieu présente des concentrations moyennes en phosphore qui sont comprises entre 0,069% et 0,039%, sa courbe de concentration présente un gradient de décroissance de la surface jusqu'à 5cm de profondeur. La concentration moyenne calculée des niveaux supérieurs pour les 6 carottes présente d'importants écart type qui nous renseigne sur l'hétérogénéité des carottes.

La station de Bages Nord présente des concentrations moyennes en phosphore comprises entre un maximum de 0,077% et un minimum de 0,069%. La courbe présente un profil constant sur toute la profondeur avec une concentration moyenne de 0,075% à l'exception de la profondeur 0,75cm où on note une légère diminution.

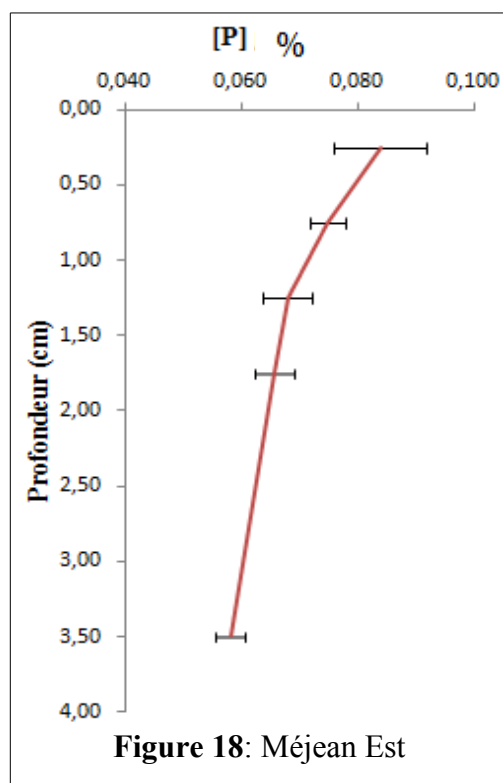
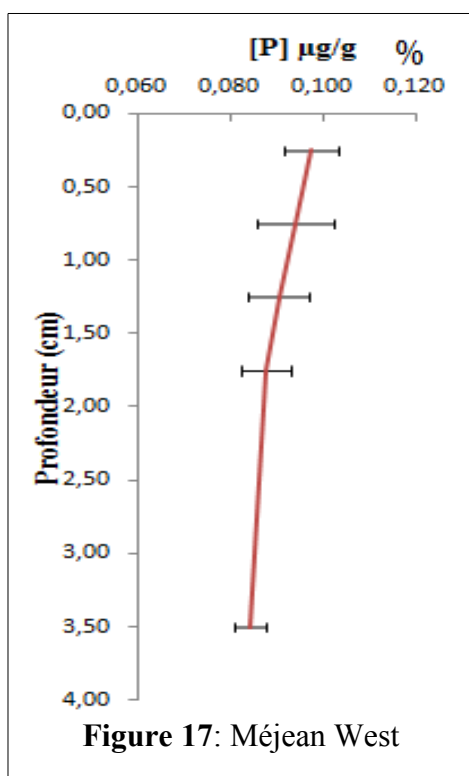


- **Station Méjean Est / Méjean West**

Méjean West présente les plus fortes concentrations en phosphore avec un maximum de 0,097 % et un minimum de 0,084%. Les faibles écart types nous renseignent sur l'homogénéité des carottes.

Méjean Est présente des concentrations en phosphore moins élevées que Méjean West, qui sont comprises entre [0,084%-0,058%], ses faibles écart types nous renseignent sur l'homogénéité des carottes.

Les deux courbes présentent un gradient de décroissance tous le long de la profondeur des carottes.

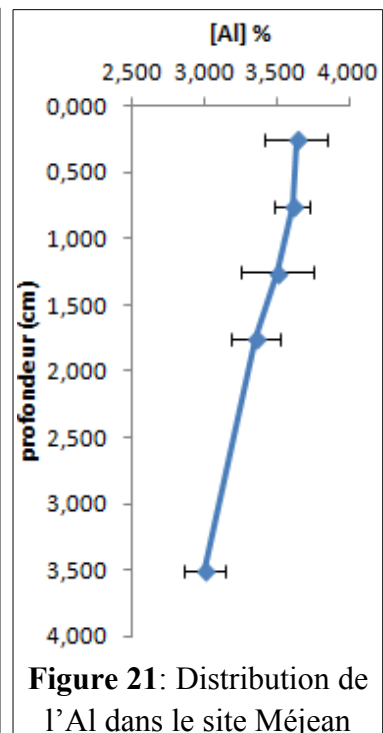
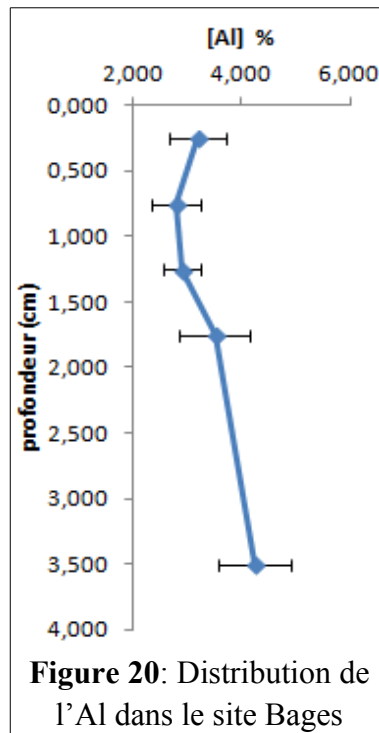
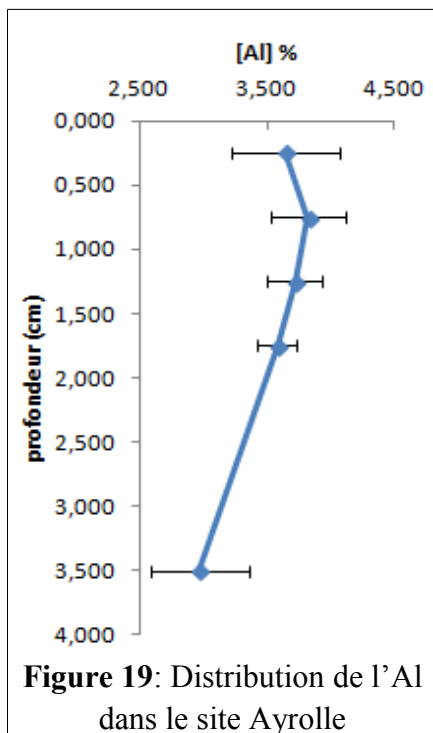


III. Les éléments traces métalliques

1. Profils de distributions des différents éléments traces métalliques

Les profils de distribution des éléments traces métalliques dans la tranche de sédiment comprise entre 0 et 5 cm pour les différents sites étudiés présentent des distinctions. En revanche au sein d'un même site certains éléments présentent la même distribution, ces groupes d'éléments ayant la même distribution seront regroupés et de ce fait trois types de distribution seront à envisager:

- Les mêmes tendances générales sont observées pour les éléments: Al, Fe, V, Cr, Co, Cu, Pb, Ni et Zn au sein de chaque site. Les figures ci-dessous représentent respectivement les profils verticaux de distribution dans les sites Ayrolle, Bages et Méjean pour l'élément aluminium pris comme exemple.



Pour ce groupe d'élément, le site Ayrolle présente une distribution caractérisée par une concentration moyenne en surface qui augmente pour atteindre un maximum entre 0.5 et 1 cm et qui diminue graduellement en allant vers le fond pour atteindre un minimum. En revanche, les concentrations en ces éléments augmentent en fonction de la profondeur pour le site Bages. Qui pour lequel, on note une légère différence entre Bages Sud, Bages Milieu, et Bages Nord. En effet, les concentrations se trouvant à une profondeur de 3.5 cm se retrouvent à la fois maximale, minimale et intermédiaire pour les trois stations citée si dessus.

Le site Méjean quant à lui présente une diminution de la concentration en fonction de la profondeur et cela sans connaître de pique. Une distinction entre Méjean Est et Méjean West est à mettre en exergue. En effet les concentrations en ces éléments à la profondeur 0.75cm sont légèrement décalées vers les faibles concentrations pour Méjean Est et vers les fortes concentrations pour Méjean West.

-Un groupe d'éléments qui réunit le Mn et le Cd se distingue par leurs distributions:

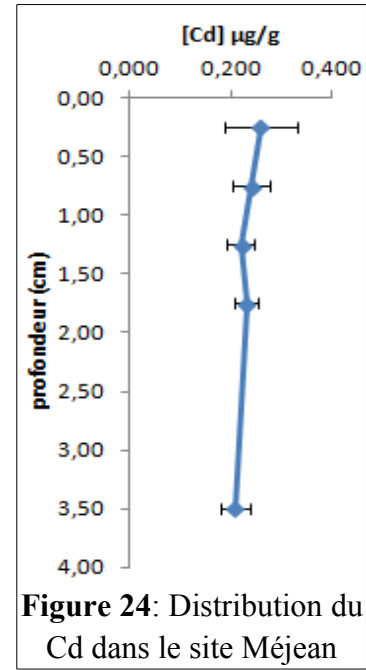
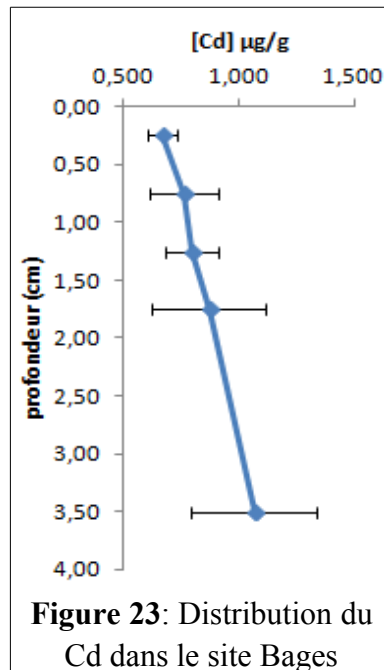
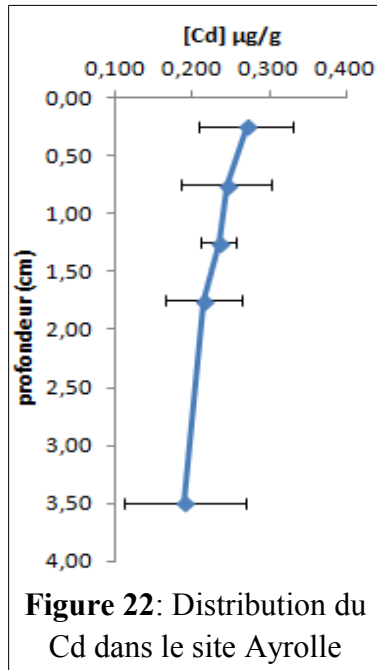
Le site Ayrolle (Figure 22) présente un profil caractérisé par un maximum situé en surface, concentration qui s'atténue en allant vers le fond.

Le site Bages présente la même distribution que le groupe d'élément précédent particulièrement pour le Mn qui présente ce même profil en queue de scorpion. Néanmoins la gamme de concentration diffère. En effet, l'élément Mn varie dans une gamme de concentration plus élevée que les éléments du groupe précédent. La distribution de l'élément Cd diffère un peu pour la station Bages Milieu ou cette concentration croit progressivement en fonction de la profondeur (Figure 23).

Les concentrations en Mn pour le site Méjean augmentent en allant vers le fond tel qu'on l'a vu pour les éléments précédents. On note toujours une petite distinction entre Méjean West et

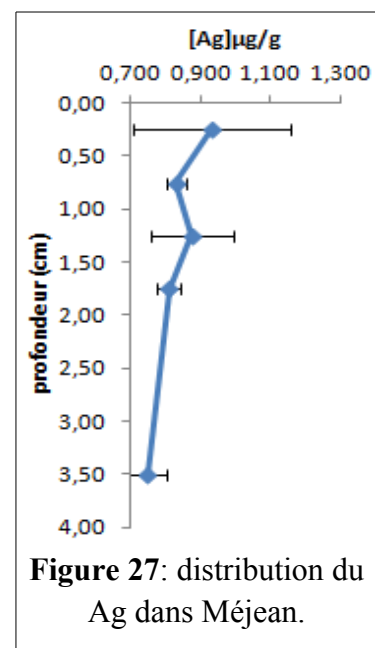
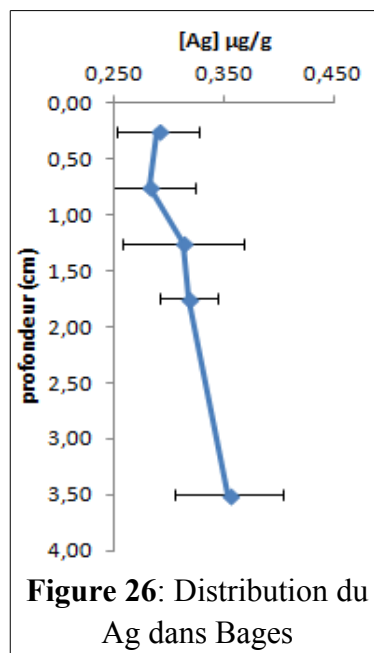
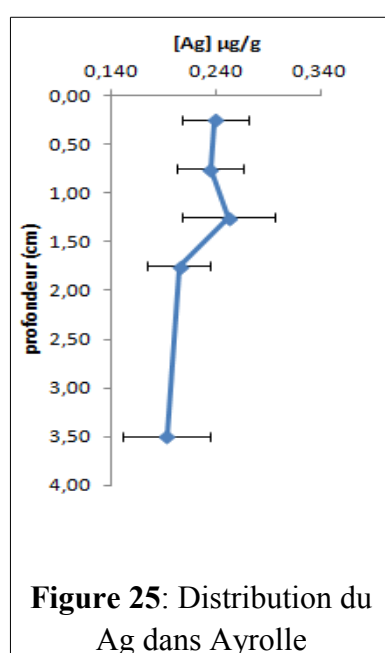
Méjean Est en ce qui concerne la concentration à 3.5cm, qui est décalé respectivement vers les fortes et faibles valeurs pour les parties West et Est.

Pour l'élément Cd, le site Méjean présente tantôt une légère diminution de la concentration en allant vers le fond (Figure 24, Méjean Est) et tantôt une légère augmentation (Méjean West).



-L'élément Ag est le seul à présenter un maximum de concentration entre 1 et 1.5cm et dont le profil décroît en suivant deux pentes, la première progressive et la seconde abrupte (Figure 25).

Le site Bages montre une augmentation de la concentration en fonction de la profondeur (Figure 26) tandis que le site Méjean présente parfois une augmentation (Méjean West) et une diminution (Méjean Est, Figure 27).



2. Analyse de la Variabilité spatiale des éléments traces métalliques

Concentration en µg/g(Al et Fe en %)

		Al	Fe	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Pb
Ayrolle 10	Min	2,97	1,07	40,80	27,48	161,35	72,73	4,12	16,15	37,43	0,19	0,19	13,45
	Max	3,82	1,69	62,78	42,99	257,35	113,87	5,83	31,32	59,95	0,25	0,27	20,25
	Moyenne	3,55	1,50	55,45	38,10	199,30	101,79	5,30	26,51	52,43	0,22	0,23	18,08
	Ecart type	0,30	0,23	8,31	5,38	25,38	13,66	0,60	5,81	8,12	0,04	0,05	2,45

Tableau 5: Tableau récapitulatif des Min, Max, Moyennes et Écart type du site Ayrolle.

Concentration en µg/g(Al et Fe en %)

			Al	Fe	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Pb
Bages	Bages Sud	Min	2,80	1,15	54,51	33,09	196,75	80,92	4,52	16,85	41,88	0,28	0,30	10,83
		Max	4,23	2,11	96,31	51,26	253,32	147,59	8,12	24,78	61,96	0,35	0,37	15,50
		Moyenne	3,32	1,51	70,30	39,94	223,14	105,70	5,88	20,84	51,48	0,31	0,33	12,83
		Écart type	0,52	0,27	13,07	6,68	24,18	18,92	0,94	4,21	7,73	0,04	0,05	2,38
	Bages Milieu	Min	3,37	1,52	67,73	41,33	216,06	105,00	5,95	24,79	57,87	0,30	0,67	16,05
		Max	4,00	1,84	79,49	46,83	248,24	125,68	7,02	29,74	67,17	0,33	1,07	19,21
		Moyenne	3,68	1,68	73,27	43,85	224,94	115,70	6,47	27,02	61,86	0,32	0,83	17,80
		Écart type	0,54	0,30	12,73	6,48	34,50	20,10	0,89	3,91	7,90	0,04	0,17	3,31
	Bages Nord	Min	5,03	2,45	97,55	59,18	374,37	164,95	7,97	41,95	77,16	0,38	0,76	27,90
		Max	5,88	2,81	114,21	68,23	555,93	189,49	9,28	49,72	89,66	0,42	0,97	32,62
		Moyenne	5,54	2,69	107,62	64,45	416,78	181,14	8,85	46,78	85,14	0,40	0,87	30,86
		Écart type	0,68	0,35	14,20	7,50	57,06	23,61	0,99	6,92	9,73	0,03	0,12	3,73

Tableau 6: Tableau récapitulatif des Min, Max, Moyennes et Écart type du site Bages.

Concentration en µg/g(Al et Fe en %)

			Al	Fe	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Ag	Cd	Pb
Méjean	Méjean Est	Min	3,00	1,47	49,70	40,79	211,49	101,56	4,96	34,39	73,58	0,75	0,21	31,55
		Max	3,63	1,69	57,66	49,99	259,57	117,04	5,52	43,12	87,61	0,93	0,26	39,15
		Moyenne	3,42	1,61	55,05	46,61	232,91	111,17	5,32	39,17	81,53	0,84	0,23	36,00
		Écart type	0,23	0,08	2,94	2,68	12,11	5,16	0,25	2,83	4,64	0,09	0,04	3,81
	Méjean West	Min	3,38	1,70	53,92	49,95	260,49	116,50	5,40	50,72	100,58	1,22	0,28	43,68
		Max	3,73	1,83	59,16	55,38	326,18	125,17	5,80	56,89	102,09	1,40	0,32	47,39
		Moyenne	3,61	1,78	57,18	53,27	278,79	121,70	5,64	55,01	101,16	1,34	0,30	46,19
		Écart type	0,13	0,14	4,34	4,07	27,54	9,46	0,36	2,18	8,36	0,12	0,05	3,94

Tableau 7: Tableau récapitulatif des Min, Max, Moyennes et Écart type du site Méjean

Classement des sites par ordre décroissant des concentrations en éléments traces

Ayrolle et Bages(Nord, Milieu et Sud) présentent le même ordre de décroissance qui est le suivant: Al>Fe>Mn>Ni>V>Zn>Cr>Cu>Pb>Co>Cd>Ag

Pour le site Méjean: on a une dominance du Cr par rapport au Cu dans la station Méjean Est et inversement pour la station Méjean West.

Méjean Est: Al>Fe>Mn>Ni>Zn>V>Cr>Cu>Pb>Co>Ag>Cd

Méjean West: Al>Fe>Mn>Ni>Zn>V>Cu>Cr> Pb>Co>Ag>Cd

Si on effectue une comparaison entre les différents sites on arrive à voir que les éléments Al, Fe, V, Cr, Mn, Ni, Co et Cd dominent dans le site Bages et particulièrement à la station Bages Nord.

Les éléments: Cu, Zn, Ag et Pb présentent les concentrations les plus élevées au site Méjean et c'est Méjean West qui présente les concentrations les plus fortes (par rapport à Méjean Est).

3. Calcul du rapport: [métal] / Al (%)

Stations	[métal] / Al %			
	Cd	Zn	Cu	Pb
Ayrolle	0,06	14,77	7,47	5,09
Bages Sud	1,03	15,51	6,28	3,86
Bages Milieu	0,23	16,81	7,34	4,84
Bages Nord	0,16	15,37	8,44	5,57
Méjean Est	0,07	23,84	11,45	10,53
Méjean West	0,08	28,02	15,24	12,80

Tableau 8: Tableau Résumant les rapports [métal]/ Al% obtenus pour les éléments: Cd, Zn, Cu et Pb aux différents sites étudiés

V. Discussions

I. Le phosphore

Les concentrations en phosphore obtenus dans le sédiment de la lagune de Méjean West et Méjean Est sont les plus élevées des trois lagunes, Méjean West avec sa concentration moyenne de 971µg/g la classe comme zone «mauvaise» vis-à-vis de l'eutrophisation, cet constat est en partie la même pour les années précédentes pour cet étang fortement eutrophisé mais avec des concentrations moins élevées, en 2011 sa concentration d'après le rapport intermédiaire de l'IFREMER (paru en décembre 2012) était de 790µg/g, cela est peu être du au fait que Méjean West est un milieu récepteur d'une fraction importante des eaux du Lez dans lequel se déversent les

effluents de la station d'épuration des eaux usées de l'agglomération de Montpellier et de la station d'épuration de Lattes.

En ce qui concerne le site de Méjean Est et pour la tranche de sédiment comprise entre [2-5cm] ne présente pas de variations en termes de concentration en phosphore et la concentration reste à environ 580µg/g et son état doit être classer comme «moyen» tel qu'elle a déjà été classée par les seuils du RSL, en revanche la partie la plus superficielle du sédiment [0-2cm] est marquée par une augmentation importante de la concentration liée probablement à un fort apport durant ces dernières années, avec une concentration moyenne de 770µg/g ce qui classera son état de «mauvais», cela pourrait être la conséquence de nouveaux apports en sels nutritifs venant soit de l'Étang du Méjean West, de l'Étang de l'Or qui affichent un état «mauvais», du canal du Rhône à Sète qui affiche lui aussi un «mauvais» état, ou de son bassin versant en grande partie urbanisé (Lattes et Pérols).

Les concentrations en phosphore représentent un gradient décroissant de Bages Nord à Bages Sud. La lagune de Bages Nord est la plus concentrée dans l'étang de Bages, sa concentration moyenne en phosphore est de 740µg/g l'a classe dans un état «mauvais», cela confirme la sensibilité de ce dernier aux apports en sels nutritifs des rejets des stations d'épuration du bassin versant via canal de la Robine (Canélou), et par une série de prises d'eau agricoles. L'agglomération de Narbonne exerce aussi une pression sur cette lagune via les eaux domestiques.

Bages Nord	1999	2005	2010	2012
Sédiment	médiocre	médiocre	moyen	mauvais

Tableau 9: Diagnostic de l'eutrophisation de la lagune Bages(Nord) au regard du sédiment selon les grilles du réseau de suivi lagunaire.

Les stations Bages Milieu et Bages Sud présentent des concentrations moins importantes, Bages Milieu présente des concentrations légèrement plus importantes que Bages Sud c'est pour quoi l'état de Bages Sud est classé «très bon» tandis que Bages Milieu est «moyen», ceci est probablement du à l'influence exercé par Bages Nord sur cette partie de l'étang.

Les concentrations en phosphore pour l'étang de l'Ayrolle sont faiblement concentrées, son état est classé «bon»selon la grille de seuils RSL avec une concentration moyenne de 480µg/g, cette dernière présente le double de la concentration notée en 2010 qui est seulement de 220µg/g, cela pourrait être du à l'influence de la lagune Campagnol qui affiche un «mauvais état» ou des apports trophiques via le canal Saint-Louis.

I.2. Les éléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques présentent de fortes concentrations aux surfaces des sédiments dans les différents sites étudiés. Ceci peut être lié à un apport par la colonne d'eau à l'interface eau-sédiment.

Ces concentrations diminuent en allant vers le fond pour les sites Ayrolle et Méjean mais elles augmentent pour le site Bages. En plus d'une alimentation en ces éléments à partir de la surface.

Ces gradients sont à mettre en relation avec la nature des sédiments (granulométrie) du fait que les éléments traces métalliques s'adsorbent en grande concentration sur des sédiments fins, et le phénomène de bioturbation (organismes benthique) qui permet ou non la pénétration des éléments jusqu'au fond.

Pour la plus part des éléments, les concentrations sont plus élevées au niveau de la station Bages particulièrement Bages Nord. La problématique majeure sur cette lagune reste la pollution par différents éléments particulièrement le cadmium issu des rejets d'une usine de pigment de peinture située dans la zone industrielle de Malvezy au nord de Narbonne ou la remise en suspension du Cadmium stocké dans les sédiments de la Robine lors d'événements particuliers (météorologiques, travaux sur la Robine, navigation...).

En comparant les résultats obtenus pour Bages Milieu durant la campagne RESTOLAG-04-2012 a celles du rapport du RSL-04/2004 :

*On constate une diminution de la teneur en Al de 4 % (2003) à 3,68% (2012), et celle du Cd de 1,12µg/g(2003) à 0,83µg/g(2012).

L'étang de Bages a connu trois périodes: une première de 2001 à 2003 où les concentration en Cd étaient en dessous du seuil réglementaire(décontamination), une deuxième période:de 2004 à 2008 une augmentation des température qui se stabilise à 2010 et qui connaît une hausse à nouveau à partir de 2011.

En comparant les résultats obtenus pour Méjean West durant la campagne RESTOLAG-04-2012 a celles du rapport du RSL-04/2004 :

*Une augmentation de la concentration en Al de 2,8%(2003) à 3,61%(2012), une augmentation de la concentration en Cd de 0,22µg/g (2003) à 0,30µg/g en 2012,

Il est important de noter que les concentrations obtenues pour les différents éléments a différents sites pressentent des mêmes ordres de grandeurs et que dans chaque site les concentrations en ces éléments sont reproductibles citant l'exemple du Cd qui présente une concentration de l'ordre de 0,25µg/g au site Méjean Est, Méjean West, Ayrolle et Bages Sud tandis qu'elle présente une concentration plus élevée au site Bages Nord et Bages Milieu de l'ordre de 0,80µg/g.

les caractéristiques physico-chimiques des carottes étudiées pour les différents sites pourraient être dissemblables. Pour cette raison, la comparaison des teneurs en métaux devra prendre en compte les valeurs normalisées par rapport à l'aluminium, constituant des argiles(silicates hydratés d'alumine) sur lesquelles s'adsorbent les métaux.

Des rapports [métal/ Al(%)] sont à considérer dans le but d'évaluer le degré de contaminations. Ce rapport est calculs pour les éléments Cd, Zn, Cu et Pb.

[Métal/Al%]	Cd	Pb	Zn	Cu
1996	0,35	5,3	18	8,1
2006	0,23	4,7	16	8,2
2012	0,16	5,6	15	8,4

Tableau 10: Le rapport [Métal/Al%] des éléments: Cd, Pb, Zn et Cu pour Bages Nord

On constate d'après le tableau que Bages est en décontamination continue pour l'élément Cd et Zn et en contamination par le Pb (qui est du probablement à des apports atmosphériques de la combustion des essences de voitures) et le Cu.

[Métal/Al%]	Cd	Pb	Zn	Cu
1996	0,1	7	14	6,4
2006	0,06	4,6	10	5,5
2012	0,06	5,1	15	7,5

Tableau 11: Le rapport [Métal/Al%] des éléments: Cd, Pb, Zn et Cu pour Ayrolle

On constate d'après le tableau que majoritairement Ayrolle connaît une augmentation de la teneurs en éléments traces métallique et cela est attendu vu les derniers prélèvements de sédiments dans la Mayral et la Robine, tributaires de l'étang, qui affichent des concentrations record ces dernières années.

Conclusion

Les analyses géochimiques réalisées pour le phosphore sur les 36 carottes sédimentaires échantillonnées sur les trois lagunes Méjean, Bages et Ayrolle lors de la campagne RESTOLAG-04-2012 ont permis de connaître leurs niveaux d'eutrophisation actuel et le comparer avec celui des années précédentes. Cette comparaison affirme que le niveau d'eutrophisation de Méjean ne cesse d'augmenter «état mauvais», Bages perd une classe, tandis que pour le site d'Ayrolle on constate une augmentation de son degré d'eutrophisation avec une concentration doublée durant deux ans.

L'analyse en parallèles de quelques éléments traces métallique nous a permis de connaître leurs concentrations et évaluer leurs degré de contamination. Le principal résultat de cette partie de l'étude est que le site Bages présente les concentrations les plus fortes pour la quasi-totalité de ces éléments traces métalliques, cependant on assiste à un retour au seuil réglementaire tel que l'a confirmé le rapport [métal/Al(%)]. Méjean West présente les concentration les plus élevées en ce qui concerne le Cu, Zn, Ag et le plomb, Ayrolle connaît des hausse de concentrations pour quelques éléments tels que le Pb, Zn et le Cu.

Une restauration est à envisager pour ces lagunes présentant de fort taux de contamination, mais ce processus implique des procédures complexes et différentes. Cela est dû à la complexité de l'écosystème impliquant l'ensemble des compartiments chimiques, physiques et biologiques qui jouent un rôle essentiel dans le cycle de la matière. De plus, cette restauration s'opère globalement plus lentement que les mécanismes de dégradation rapides. Le temps de restauration dépendra en grande partie de la capacité du sédiment à stocker durablement et des organismes à consommer le phosphore disponible.

Ce travail s'est uniquement focalisé sur peu de stations au sein des trois lagunes. Il serait envisageable d'échantillonner sur plus de stations et selon un transect afin de connaître la répartition et la source de pollution en précision.

Il est nécessaire et très important aussi de comparer ces résultats à ceux obtenus pour l'azote et le carbone organique dans le but de faire des bilans de matières et connaître avec précision les flux de ces différents éléments qui seront par la suite enfouis dans le sédiment. Les flux de phosphore seront estimés à partir de la teneur en phosphore totale dans le sédiment, de la biomasse des producteurs primaires, de la température et de la lumière.

Une analyse plus approfondie de la forme du phosphore (minéral ou organique) pourra nous permettre de quantifier l'apport lié surtout aux rejets des stations d'épuration.

Bibliographie

- BACHER, C., BIOTEAU, H., et CHAPELLE, H. 1995. « Modelling the impact of a cultivated oyster population on the nitrogen dynamics: the Thau lagoon case (France) ». *Ophelia* 42 (1): 29–54.
- BAY, S. M., ZENG, E. Y., LORENSON, T.D., TRAN, K. et ALEXANDER, C. 2003. « Temporal and spatial distributions of contaminants in sediments of Santa Monica Bay, California ». *Marine Environmental Research* 56 (1): 255–276.
- BETTINELLI, M. G., BEONE, M., SPEZIA, S. et BAFFI, C. 2000. « Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis ». *Analytica Chimica Acta* 424 (2): 289–296.
- BUSCAIL, R., VOUVÉ, F., LECOMTE-FINIGER, R., LENFANT, Ph., PASTOR, J., ABDULLAH, M. et CERTAIN, R. 2009. « Entre terre et mer ». In *Le golf du Lion, un observatoire de l'environnement en Méditerranée*, Quae 2009, 167-183. Update Sciences et Technologies.
- FAURIE, C., FERRA, C., MEDORI, P. et DEVAUX, J. 1998. « Ecologie : approche scientifique et pratique ».
- FRIGNANI, M., BELLUCCI, L., LANGONE, L. et MUNTAU, L. 1997. « Metal fluxes to the sediments of the northern Venice Lagoon ». *Marine Chemistry* 58 (3): 275–292.
- JUGE, C., CARRERAS, A., COMPS, M., CHIANTELLA, C., DAGAULT, F., GUILLOU, J. et SOSPEDRA, C. 1997. « LA CRISE ANOXIQUE DU BASSIN DE THAU DE L'ETE 1997 ».
- LERMAN, A. 1978. « 1978AREPS...6..281L Page 281 ». <http://articles.adsabs.harvard.edu/full/1978AREPS...6..281L>.
- LIJKLEMA, L. 1986. « Phosphorus accumulation in sediments and internal loading ». *Aquatic Ecology* 20 (1): 213–224.
- NIXON, S.W. 1982. « Nutrient dynamics, primary production and fisheries yields of lagoons.pdf ». <http://www.vliz.be/imisdocs/publications/76510.pdf>.
- POMEROY, L. R., SMITH, E. E. et GRANT, C.M. 1965. « The exchange of phosphate between estuarine water and sediments ». *Limnology and Oceanography*: 167–172.
- SASTRE, J., SAHUQUILLO, A., VIDAL, M. et RAURET, G. 2002. « Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples : microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction ».
- VAN DEN BROECK, N. et MOUTIN, T. 2002. « Phosphate in the sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea), relationship with input by the river Rhone ». *Hydrobiologia* 472 (1): 85–94.

Liste des figures

- Figure 1:** Illustration de l'interférence du Phosphore et les activités humaines.
- Figure 2:** Localisation des stations de prélèvement dans les étangs Narbonnais
- Figure 3:** Localisation des stations de prélèvement dans les lagunes de Méjean.
- Figure 4:** Coupe verticale d'une carotte.
- Figure 5:** Les étapes de prétraitement.
- Figure 6:** Nomenclature du sédiment.
- Figure 7:** Four à micro ondes.
- Figure 8:** Les échantillons sur plaque chauffante.
- Figure 9:** Spectromètre ICP-MS.
- Figure 10:** Courbe d'étalonnage d'aluminium.
- Figure 11:** Courbe d'étalonnage du phosphore
- Figure 12:** La concentration moyenne des 6 carottes d'Ayrolle.
- Figure 13:** Les concentrations des 6 carottes d'Ayrolle.
- Figure 14:** Bages Sud.
- Figure 15:** Bages Milieu.
- Figure 16:** Bages Nord.
- Figure 17:** Méjean West.
- Figure 18:** Méjean Est.
- Figure 19:** Distribution de l'Al dans le site Ayrolle.
- Figure 20:** Distribution de l'Al dans le site Bages.
- Figure 21:** Distribution de l'Al dans le site Méjean.
- Figure 22:** Distribution du Cd dans le site Ayrolle.
- Figure 23:** Distribution du Cd dans le site Bages.
- Figure 24:** Distribution du Cd dans le site Méjean.

Liste des tableaux

Tableau 1: Tableau périodique de Mendeleïev.

Tableau 2: Tableau des valeurs certifiées et incertifiées du standard 1646a.

Tableau 3: Comparaison entre les valeurs du standard 1646a mesurées et les valeurs du standard 1646 certifiées.

Tableau 4: Taux de recouvrement des standards.

Tableau 5: Tableau récapitulatif des Min, Max, Moyennes et Écart type du site Ayrolle.

Tableau 6: Tableau récapitulatif des Min, Max, Moyennes et Écart type du site Bages.

Tableau 7: Tableau récapitulatif des Min, Max, Moyennes et Écart type du site Méjean.

Tableau 8: Tableau Résumant les rapports [métal]/ Al% obtenues pour les éléments: Cd, Zn, Cu et Pb aux différents sites étudiés.

Tableau 9: Diagnostic de l'eutrophisation de la lagune Bages-Sigean(Nord) au regard du sédiment selon les grilles du réseau de suivi lagunaire.

Tableau 10: Le rapport [Métal/Al%] des éléments:Cd, Pb, Zn et Cu pour Bages Nord.

Tableau 11: Le rapport [Métal/Al%] des éléments:Cd, Pb, Zn et Cu pour Ayrolle.