

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Ecole Doctorale Sciences du Vivant, Géosciences et Sciences de l'Environnement

par

Christelle BENOIT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Biogéochimie de l'Environnement

BIOGEOCHIMIE ET ENREGISTREMENT DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES SEDIMENTS DU BASSIN D'ARCACHON

Soutenue le 14 juin 2005, après avis de :

T. CHURCH, Professeur, Université du Delaware(USA)
R. LAANE, Professeur, Rijkswaaterstaat (NL)

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. J.M. JOUANNEAU, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux 1
T. CHURCH, Professeur, Université du Delaware
R. LAANE, Professeur, Rijkswaaterstaat
O. DONARD, Directeur de Recherche CNRS, Université de Pau
C. CARRUESCO, Maître de Conférence HC, Université de Bordeaux 1
S. TELLIER, Ingénieur de Recherche, Université de Pau

Président
Rapporteur
Rapporteur

Membres Invités :

C. ALZIEU, Directeur de Recherche, IFREMER
B. ZOURARAH, Professeur, Université d'El Jadida
P. CAPDEVILLE, Directeur du Service d'hygiène, SIBA

Examinateur
Examinateur
Examinateur

"For thousands of years, mariners fought the sea and lost. Now, we are the conquerors, but what a price we have paid. It will take a new type of bravery to save ocean. No longer will a brave captain and a sturdy ship be the price of a safe passage. We will have to manage the ocean's resources and learn not to use it as a sewer. We will have take the sea once more, but with a spirit for cleansing the ocean that matches our centuries-old thirst for exploration and conquest."

Jeffrey S. Levinton (in: The sea around us, Rachel Carson)

Avant - Propos

Cette étude a été mise en place dans le cadre d'une collaboration tripartite entre le syndicat mixte du Bassin d'Arcachon, l'Université de Bordeaux 1 via le Département de Géologie et d'Océanographie (DGO) et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour via le Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE). Le caractère novateur de cette collaboration réside dans le financement CIFRE (Convention Industrielle de Formation par la Recherche), qui est une subvention normalement attribuée dans le cadre d'une collaboration avec un partenaire industriel.

L'intérêt du SIBA pour ces travaux était de réaliser une étude exhaustive de la qualité des sédiments du Bassin d'Arcachon à la fois dans la zone intra-bassin et dans les zones portuaires. Cette étude basée sur la caractérisation physico-chimique des sédiments devait également servir de base de données pour les études relatives aux futurs travaux de dragages portuaires et aux futurs travaux de dragage des chenaux principaux de la zone intra-bassin nécessaires à l'amélioration de l'hydraulique du Bassin d'Arcachon.

Par ailleurs, cette étude s'inscrit dans la continuité d'une collaboration existant depuis de nombreuses années entre le SIBA et les universités de Pau et des Pays de l'Adour et de Bordeaux I. Un bilan de la contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon a d'ailleurs été réalisé au début des années 1990 dans le cadre d'une collaboration entre le SIBA et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (Thèse de Pierre-Marie Sarradin). Ainsi, afin de mettre en évidence la tendance relative à l'évolution de la contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon par les organoétains depuis le début des années 90, les résultats obtenus par Sarradin ont été comparés aux résultats obtenus au cours de la présente étude.

Remerciements

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion de travailler avec de nombreuses personnes dont les spécialités diverses et variées mais complémentaires ont contribué à l'avancement de mes travaux. Il me tient à cœur de remercier chacune de ces personnes, du plus imminent professeur à l'étudiant stagiaire, car chacun à son niveau m'a apportée une aide précieuse tant sur le plan professionnel que sur le plan humain. Je les en remercie très sincèrement.

Je remercie tout d'abord le SIBA d'avoir accepté de prendre part à ces travaux en finançant mon salaire via la subvention CIFRE. Je remercie plus particulièrement Mr Pierre Capdeville, interlocuteur privilégié, qui a été à l'initiative de cette collaboration. J'ai apprécié sa grande sympathie et l'intérêt qu'il a toujours témoigné pour cette étude.

Je tiens à remercier les professeurs Thomas Church et Rémi Laane d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit rédigé en français alors qu'ils sont tous les deux anglophones. Je leur exprime ma plus profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Claude Alzieu d'avoir bien voulu me faire part de ses remarques et de son expertise des dragages portuaires. Je le remercie très cordialement d'avoir accepté d'être présent au jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie également le professeur Bendahhou Zouhrara d'avoir accepté de prendre part au jury de ma thèse.

J'aimerais remercier tout particulièrement mes deux directeurs de thèse Olivier Donard et Christian Carruesco qui n'ont pas hésité à me faire confiance pour se lancer dans cette aventure sur le Bassin d'Arcachon...et quelle aventure ! Eh oui, malgré un parcours universitaire atypique, vous m'avez donné ma chance en vous fiant à ma détermination et à ma volonté de réussir dans un domaine que j'affectionne tout particulièrement, les études environnementales...Merci d'avoir cru en moi... ! Merci enfin à tous les deux pour la grande liberté de travail que vous m'avez accordée, c'est ce qui m'a permis de m'épanouir pleinement dans mon travail et de concrétiser ces travaux par l'écriture du présent manuscrit.

Christian, un grand merci pour ta grande disponibilité, ta gentillesse et ton grand cœur. Je te suis profondément reconnaissante pour tout ce que tu as pu faire pour défendre mes intérêts et ceux de ce travail. Enfin, ton côté paternaliste m'a beaucoup touchée et m'a soutenue dans les moments de « grand vent » !!!!

Olivier, je te remercie très sincèrement pour la confiance que tu m'as toujours accordée et que tu m'accordes encore. Tu as toujours cru en moi et en mon travail même lorsque je n'y croyais pas moi-

même notamment dans les moments de « flou analytique » !!! Je te remercie enfin pour ta grande humanité et pour avoir su être toujours disponible malgré ton emploi du temps de Ministre (!)... Enfin, merci d'avoir été présent pour défendre les intérêts de ces travaux et de ceux à venir ...!!!

Merci également à Sylvaine Tellier qui m'a initiée « aux joies de l'électromigration » ! Merci à vous Sylvaine pour votre très grande amabilité et votre sympathie. J'espère que nous aurons l'occasion de collaborer à nouveau dans de nouvelles aventures de « décontamination de vases portuaires »...

Je tiens également à remercier très sincèrement Michèle Guyetsou-Legal que j'ai eu la chance de rencontrer. Son aide précieuse a beaucoup contribué à l'avancement de ces travaux, notamment par son travail de qualité irréprochable dans l'analyse des échantillons de sédiments. Michèle, nous avons collaboré pendant presque deux années au cours desquelles j'ai pu apprécier la qualité de ton travail et ta grande compétence mais surtout ta gentillesse et ta grandeur d'âme...merci pour tout !.. et n'oublie pas « petit à petit l'oiseau fait son nid »...

J'exprime également mes plus sincères remerciements à Fabienne Séby qui a accepté de relire ce manuscrit et de me faire part de ses commentaires éclairés. Merci à toi Faby pour ta gentillesse, ta disponibilité et ton professionnalisme. Tu fais partie de ces personnes qui gagnent à être connues. Je n'oublierai jamais notre périple en Italie au volant d'un 12m³... pour les besoins de la science, évidemment... et pour la notoriété des huîtres d'Arcachon en tant que matériau de référence !...

Je tiens à présent à remercier toutes les personnes de l'université de Bordeaux 1 qui ont contribué à l'avancement de ces travaux. Merci plus particulièrement à Xavier de Montaudouin, sans qui les campagnes de prélèvements de surface au milieu du bassin auraient été bien laborieuses... Merci à lui pour sa grande disponibilité, sa sympathie et sa bonne humeur. Je remercie également tous les membres du DGO et notamment l'équipe « sédimento » avec qui la collaboration a toujours été très sympathique. Je remercie tout particulièrement Patrice Castaing et Olivier Weber qui m'ont permis de réaliser les analyses granulométriques et les radiographies des carottes dans les meilleures conditions. Merci également à Gérard Chabaud et Dominique Poirier pour leur accueil et leur sympathie... Désolée d'avoir souvent envahi les paillasse d'échantillons de vases nauséabondes...

Je remercie très sincèrement Amaury de Resseguier et Georges Ogian, les « supermégapro » techniciens qui ont fait en sorte que les carottages portuaires aient toujours été réalisés dans les meilleures conditions.

Merci enfin à l'équipe de Gérard Blanc pour son accueil et sa collaboration dans les analyses de métaux lourds du port d'Arcachon. Enfin un grand merci à tous les étudiants qui m'ont toujours

accueillie avec une grande sympathie lors de chacun de mes séjours au DGO...Merci à toi Jonathan pour ton aide pendant les 3 semaines de stage au DGO, bonne chance à toi pour la suite...

J'adresse maintenant un grand merci à tous les membres du LCABIE de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour qui m'ont apporté leur soutien au cours de ces travaux. Je remercie tout particulièrement David Amouroux pour ses précieux conseils scientifiques et pour sa grande disponibilité. Son savoir et sa grande modestie seront toujours un exemple pour moi ! Je remercie également Gilles Bareilles de m'avoir fait part de ses bons conseils en géochimie et de m'avoir accordée de longues discussions scientifiques. Je remercie également tous les membres de l'équipe du « LCABIE-fac » pour leur accueil et la place qu'ils ont bien voulu me faire dans leurs locaux. Je remercie tout particulièrement Alain Castetbon pour son grand savoir, ses idées lumineuses, sa grande lucidité et sa perpétuelle bonne humeur. Un grand merci enfin à: Marie-Geneviève Gayet, Sophie Puyou, Hugues et Caroline Preud'Homme, Brice Boissière, Damien Plaa (merci Damien d'avoir assuré pour l'analyse des métaux lourds...) sans oublier Sébastien, Suzanne, Aurélie et Ester dont la gentillesse et la sympathie m'ont beaucoup soutenue moralement lors des dernières mises au point ...Sébastien et Aurélie... à votre tour maintenant !...

Une pensée et un grand merci pour tous mes amies et amis qui m'ont soutenue moralement pendant de long mois : Sandrine, Stéphanie, Sabine, Laurent, Boubou, Karine, Nathalie, Franck, Stephan et Delphine et tous les autres...Je suis également très reconnaissante à Emmy et Henri pour leur gentillesse et l'affection qu'ils me témoignent. Votre soutien a été une aide précieuse pendant ces derniers mois, merci à tous les deux pour tout ce que vous m'apportez...

J'adresse mes plus sincères remerciements à David qui a été présent pendant l'avancée de mes travaux avec les bons moments mais également des moments de doutes et de désarrois...Merci de m'avoir fait confiance dans le meilleur comme dans le pire pendant ces quatre années de travail intense...Pour tout ça et plus encore, je te dédie ce manuscrit...

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours soutenue malgré la distance qui nous sépare. Vous n'avez jamais cessé de croire en moi, aussi, c'est grâce à vous, papa et maman, que j'ai pu mener à bien mes études et faire ce qui me plaisait vraiment...Pour tout ça, je vous remercie du fond du cœur et vous dédie également ce manuscrit.

Une petite pensée pour Nini qui ne se doute sûrement pas du soutien moral et affectif qu'il a pu m'apporter et qu'il m'apporte chaque jour...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: PROBLEMATIQUE ENVIRONNEMENTALE.....	3
1 LES SEDIMENTS ET LES CONTAMINANTS	4
1.1 LES SEDIMENTS.....	4
1.1.1 Composition	5
1.1.2 Classification.....	6
1.2 LES CONTAMINANTS.....	6
1.2.1 Généralités	6
1.2.2 Les métaux et les organométaux	8
1.2.2.1 Les métaux lourds	8
1.2.2.2 Les composés organométalliques	9
1.2.2.3 Principaux processus intervenant dans les cycles biogéochimiques des métaux et des organométaux	10
1.3 INTERACTION ENTRE LES SEDIMENTS ET LES CONTAMINANTS	13
2 LES ORGANOETAINS DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN	15
2.1 GENERALITES	15
2.1.1 Définition	15
2.1.2 Propriétés physico-chimiques	15
2.1.3 Utilisations.....	16
2.1.4 Toxicité et impacts biologiques.....	18
2.1.4.1 Relation structure-toxicité	18
2.1.4.2 Effets biologiques.....	19
2.1.4.3 Toxicité des organoétains pour l'Homme.....	24
2.1.5 Principales sources et modes d'introduction dans l'environnement marin	26
2.1.5.1 Cas particulier des peintures anti-salissures	27
2.2 COMPORTEMENT BIOGEOCHIMIQUE DES ORGANOETAINS DANS L'ENVIRONNEMENT	29
2.2.1 Devenir du TBT dans l'environnement marin	29
3 REGLEMENTATION	33
3.1 REGLEMENTATION NATIONALE.....	33
3.1.1 Commercialisation et utilisation en tant que substance dangereuse.....	33
3.1.2 Rejets.....	34
3.2 REGLEMENTATION COMMUNAUTAIRE	34
3.2.1 Commerce et utilisation	34
3.2.2 Rejets.....	35
3.2.3 Responsabilité environnementale.....	36
3.3 REGLEMENTATION INTERNATIONALE	37
3.3.1 La Convention OSPAR.....	37
3.3.1.1 Principaux objectifs et domaine d'action.....	37

3.3.1.2	Les organoétains : préoccupation d'OSPAR	38
3.3.2	<i>L'Organisation Maritime Internationale (OMI)</i>	40
3.3.3	<i>Autres exemples de législation</i>	40
4	LA PROBLEMATIQUE DES DRAGAGES	41
4.1	LA REGLEMENTATION INTERNATIONALE	42
4.2	REGLEMENTATION NATIONALE.....	43
4.3	LA GESTION DES ACTIVITES DE DRAGAGE	48
4.4	DEVENIR DES MATERIAUX DRAGUES	50
4.5	IMPACTS ET RISQUES ENVIRONNEMENTAUX	51
4.5.1	<i>Les impacts</i>	51
4.5.2	<i>Risques liés aux dragages</i>	52
	CHAPITRE 2: MOYENS TECHNIQUES MIS EN OEUVRE	54
1	PRESENTATION DU SITE D'ETUDE : LE BASSIN D'ARCACHON	55
1.1	CADRE GEOGRAPHIQUE	55
1.2	PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU MILIEU	56
1.2.1	<i>Morphologie</i>	56
1.2.2	<i>Le climat</i>	58
1.2.3	<i>Hydrodynamisme</i>	58
1.2.3.1	Les marées.....	58
1.2.3.2	La houle.....	59
1.2.3.3	Les courants.....	59
1.2.4	<i>Hydrographie</i>	60
1.3	COMPOSANTE SEDIMENTAIRE	61
1.3.1	<i>Nature</i>	61
1.3.2	<i>Dynamique</i>	61
1.3.3	<i>Composition</i>	62
2	MOYENS TECHNIQUES MIS EN ŒUVRE	64
2.1	CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS.....	64
2.1.1	<i>Les sites de prélèvements</i>	64
2.1.2	<i>Nature des sédiments</i>	65
2.1.3	<i>Organisation des campagnes</i>	67
2.1.3.1	Prélèvements de surface	67
2.1.3.2	Prélèvements par carottages	67
2.2	CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	69
2.2.1	<i>Préparation des échantillons</i>	69
2.2.2	<i>Analyse des principaux paramètres descriptifs</i>	70
2.2.2.1	La granulométrie	70
	Mesure du carbone organique, du carbone total et du soufre.....	70
2.2.3	<i>Datation par mesure des radionucléides ²¹⁰Pb et ¹³⁷Cs</i>	71

2.2.4	<i>Traitement des carottes sédimentaires</i>	74
2.2.4.1	Photographie.....	75
2.2.4.2	Radiographie	75
3	PROTOCOLES ANALYTIQUES UTILISES POUR L'ANALYSE DE SPECIATION DES ORGANOETAINS.....	76
3.1	TECHNIQUES ET PROCEDURES ANALYTIQUES.....	77
3.1.1	<i>Les techniques analytiques</i>	77
3.1.1.1	La chromatographie en phase gazeuse.....	77
3.1.1.2	Les détections spécifiques	78
3.1.2	<i>Choix de la technique de couplage pour cette étude</i>	79
3.2	PROTOCOLE D'ANALYSES	81
3.2.1	<i>Extraction solide-liquide des composés</i>	81
3.2.2	<i>Réaction de dérivation</i>	81
3.3	PERFORMANCES ANALYTIQUES	82
3.3.1	<i>Performance de la méthode</i>	82
3.3.2	<i>Contrôle qualité</i>	83
3.3.2.1	Visualisation graphique.....	84
3.3.2.2	Cartes de contrôle.....	84
CHAPITRE 3:	RESULTATS	85
1	BILAN GLOBAL SUR LA QUALITE DES SEDIMENTS (SURFACE ET FOND) DU BASSIN D'ARCACHON.....	86
1.1	QUALITE DES SEDIMENTS COLLECTES.....	87
1.1.1	<i>Résultats statistiques</i>	87
1.2	SEDIMENTS DE SURFACE	91
1.2.1	<i>Localisation</i>	91
1.2.2	<i>Etude de l'ensemble des sédiments de surface</i>	92
1.2.3	<i>L'intra-bassin</i>	94
1.2.4	<i>Les Zones portuaires</i>	96
1.3	LES CAROTTES SEDIMENTAIRES	101
1.3.1	<i>Localisation</i>	101
1.3.2	<i>Résultats</i>	103
1.3.3	<i>Profils de concentration</i>	105
1.3.4	<i>Description des profils de concentration par zone portuaire</i>	107
1.3.4.1	Port d'Arcachon	107
1.3.4.2	Port de La Teste.....	112
1.3.4.3	Port de Fontainevieille.....	115
1.3.4.4	Port du Betey.....	119
1.3.4.5	Port de La vigne	122
1.3.5	<i>Conclusions sur les carottes</i>	124
1.3.5.1	Les types de profils de concentrations.....	124

1.3.5.2	Prédominance du MBT, DBT ou TBT selon les profils	126
1.4	CONCLUSION RELATIVE AU BILAN DE LA QUALITE DES SEDIMENTS DU BASSIN D'ARCACHON	127
1.4.1	<i>Constat Général</i>	127
1.4.2	<i>Amélioration la qualité des sédiments sur une décennie</i>	128
1.4.3	<i>Détermination de niveaux de référence N1 et N2 pour les ports du Bassin d'Arcachon</i>	131
1.5	ESTIMATION DU STOCK D'ORGANOETAINS DANS LES SEDIMENTS A DRAGUER DE CHAQUE ZONE PORTUAIRE.....	134
2	ETUDE GEOCHIMIQUE.....	136
2.1	ANALYSE STATISTIQUE MULTIVARIEE	136
2.1.1	<i>Principe de l'analyse factorielle</i>	136
2.1.2	<i>Résultats des ACP réalisées dans cette étude</i>	137
2.1.2.1	ACP sur l'ensemble des échantillons prélevés	138
2.1.2.2	ACP sur les échantillons de surface.....	140
2.1.2.3	ACP sur les échantillons prélevés dans la colonne sédimentaire	142
2.2	CORRELATIONS AVEC LA GRANULOMETRIE	145
2.2.1	<i>Dans les sédiments intra-bassin</i>	145
2.2.2	<i>Dans les sédiments de surface portuaires</i>	147
2.2.3	<i>Dans les carottes sédimentaires</i>	148
2.3	CORRELATIONS AVEC LES PARAMETRES GEOCHIMIQUES (C_{ORG} , C_{TOT} , S)	150
2.3.1	<i>Corrélation par rapport au C_{org}</i>	150
2.3.1.1	Dans les sédiments de surface de la zone intra-bassin	150
2.3.1.2	Dans les sédiments de surface des zones portuaires	153
2.3.1.3	Dans les carottes sédimentaires	155
2.3.2	<i>Corrélation en fonction du S</i>	157
2.3.2.1	Dans les sédiments de surface de la zone intra-bassin	157
2.3.2.2	Dans les sédiments de surface portuaires	159
2.3.2.3	Dans les carottes sédimentaires	160
2.4	DEGRADATION DU TBT	162
2.4.1	<i>Comportement des organoétains dans les sédiments de surface</i>	162
2.4.1.1	TBT/DBT vs TBT	162
2.4.1.2	Corrélation entre DBT et TBT.....	163
2.4.1.3	Corrélation entre MBT et TBT	164
2.4.1.4	Index de dégradation des butyles (BDI)	165
2.4.2	<i>Comportement des organoétains dans la colonne sédimentaire</i>	167
2.4.2.1	MBT, le DBT et le TBT vs ΣBu	167
2.4.2.2	Index de dégradation des butyles (BDI)	169
2.4.3	<i>Dégradabilité des organoétains dans la colonne sédimentaire</i>	172
2.5	GEOCHRONOLOGIE	175
2.5.1	<i>Evaluation du taux de sédimentation à partir du ^{210}Pb</i>	175
2.5.1.1	Zones portuaires	176
2.5.1.2	Pré salé de La Barbotière.....	178

2.5.2	<i>Chronologie de la contamination par les organoétains</i>	179
2.5.2.1	Port d'Arcachon	179
2.5.2.2	Port de La Teste.....	180
2.5.2.3	Port du Betey.....	181
2.5.2.4	Pré salé de La Barbotière.....	181
3	DECONTAMINATION DES SEDIMENTS PORTUAIRES PAR ELECTROMIGRATION.....	184
3.1	L'ELECTROMIGRATION	184
3.1.1	<i>Contexte industriel et objectif de l'étude</i>	184
3.1.2	<i>Principe de la technique d'électrodécontamination</i>	184
3.2	ETUDE EXPERIMENTALE: PREMIERS RESULTATS.....	185
3.2.1	<i>Présentation de la vase étudiée</i>	185
3.2.2	<i>Choix des conditions opératoires</i>	186
3.2.3	<i>Résultats préliminaires</i>	187
3.3	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	188
	CHAPITRE 4: CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	189
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191
	COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS	207

Introduction

Les contaminants chimiques ont des origines très diverses résultant d'activités anthropiques présentes ou passées qui ne sont pas sans conséquence sur l'environnement marin et sur les équilibres des milieux naturels. Dans certains cas, bien que les apports aient cessé, les sédiments jouent le rôle de source de contamination et les impacts sur les organismes vivants sont importants. C'est le cas du TBT, composé toxique très largement utilisé dès le début des années 70 en tant qu'agent biocide dans les peintures antisalissures utilisées pour protéger les carènes des bateaux. Du fait de son utilisation massive dans les peintures antisalissure, le TBT est devenu un composé ubiquiste du milieu marin. La présence dans le milieu a des impacts considérables sur les populations de mollusques et de gastéropodes à de très faibles concentrations dans l'eau, de l'ordre du ng.L^{-1} (troubles de la croissance chez les juvéniles, malformations au niveau de la coquille chez les huîtres, et des problèmes de stérilité...). Les premiers signes d'alerte sur la toxicité du TBT ont été mis en évidence au début des années 80, dans le Bassin d'Arcachon suite à une perturbation importante de la production ostréicole entre 1975 et 1982. Cette perturbation s'est d'abord traduite par une baisse importante de la reproduction et du captage du naissain, puis par des troubles de la croissance et des anomalies de calcification. Outre ces effets néfastes mis en évidence chez les huîtres, le TBT est un perturbateur endocrinien dont le symptôme principal est le phénomène d'imposex (imposition du caractère mâle chez la femelle) chez de nombreux mollusques et gastéropodes marins.

Bien que l'utilisation de peintures antisalissures à base de TBT soit interdite en France depuis 1982 pour les bateaux de moins de 25 m, ce composé est toujours présent dans l'environnement marin (eau, sédiments, coquillages) à des taux de concentrations variables. On le retrouve principalement dans les sédiments portuaires où les plus fortes contaminations correspondent à des zones de stationnement nautique et à des zones de carénage mal contrôlées. La contamination qui en résulte est pérenne car la cinétique de dégradation des composés dans les sédiments est très lente notamment dans des zones confinées et calmes des bassins portuaires. Les sédiments constituent de véritables réservoirs naturels qui relarguent les contaminants dans l'eau, soit par diffusion passive, soit par des actions mécaniques notamment lors d'opérations de dragages. Ainsi, la nécessité de draguer les ports et leurs chenaux d'accès pose le problème majeur du rejet des matériaux dragués contaminés et de leur contrôle.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude de la contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon par les organoétains. En plus de l'étude de la qualité des sédiments du Bassin d'Arcachon, un bilan géochimique complet des stocks sédimentaires immobilisés dans les bassins portuaires a été réalisé en mesurant systématiquement pour chaque échantillons le carbone organique,

le carbone total, le soufre et la granulométrie. De plus, la mesure du ^{210}Pb a permis d'évaluer le taux de sédimentation dans certaines zones portuaires et un enregistrement sédimentaire de la contamination. Après avoir étudié la contamination des sédiments de certains ports du Bassin d'Arcachon, il nous a paru intéressant, compte tenu des enjeux actuels concernant le devenir des matériaux de dragages contaminés, de trouver une solution pour décontaminer les sédiments. C'est donc dans ce contexte que nous avons réalisé une étude préliminaire sur la décontamination des sédiments portuaires par la technique d'électromigration. Ce procédé qui n'a jamais été appliqué aux vases portuaires, pourrait être adaptée au traitement des vases des ports du Bassin d'Arcachon.

La première partie de ce manuscrit pose la problématique environnementale liée aux contaminants dans les sédiments. Les principaux processus intervenant dans les cycles biogéochimiques des métaux et des composés organométalliques sont présentés ainsi que les interactions existantes entre les contaminants et les sédiments. Les principales caractéristiques et le comportement biogéochimique des organoétains sont présentés de manière plus détaillée ainsi que la réglementation nationale et internationale relative à ces composés. Enfin, la problématique des dragages est présentée sous l'aspect technique et réglementaire.

La deuxième partie de ce manuscrit porte sur les moyens techniques et analytiques mis en œuvre dans ces travaux. Les sites de prélèvements, l'organisation des campagnes de prélèvements ainsi que les techniques d'analyse ayant servi à la caractérisation des sédiments sont présentés. Enfin, cette seconde partie présente la technique analytique et les protocoles utilisés pour l'analyse de spéciation des organoétains.

La troisième partie de ce manuscrit présente les résultats obtenus au cours de ces travaux. Les résultats portent d'abord sur le bilan de la qualité des sédiments. Une étude géochimique basée sur une des analyses en composante principale (ACP) des données et sur les corrélations entre les différents paramètres permet de mettre en évidence des corrélations entre les paramètres géochimiques et les organoétains. Enfin, l'étude géochronologique permet d'évaluer l'historique de la contamination des sédiments dans certaines carottes portuaires (ports d'Arcachon, du Betey, de La Teste et pré salé de La Barbotière).

Chapitre 1: Problématique environnementale

1 Les sédiments et les contaminants

Une substance d'origine anthropique rejetée dans le milieu naturel est un contaminant si elle a des effets toxiques à plus ou moins long terme pour les organismes vivants. Le terme de polluant ou de xénobiotique peut également être employé (Géffard, 2001). Dans le milieu aquatique, ces substances s'adsorbent sur les particules en suspension, puis s'accumulent au niveau des sédiments qui deviennent les réservoirs ultimes de nombreux composés chimiques (Donard *et al*, 2001). Les sédiments qui servent d'habitat et de source de nourriture à de nombreuses espèces, jouent alors un rôle prépondérant dans les processus de transferts vers les organismes vivants.

Les contaminants chimiques ont des origines très diverses résultant d'activités anthropiques présentes ou passées. Dans certains cas, bien que les apports aient cessé, les sédiments jouent le rôle de source de contamination et les impacts sur les organismes vivants sont importants (Chapman, 1996). C'est le cas du tributylétain (TBT) dont les impacts néfastes sur les organismes marins ont été démontrés au début des années 1980.

D'autre part, la forme chimique d'un contaminant conditionne étroitement ses propriétés physico-chimiques, sa biodisponibilité, sa toxicité et son devenir dans les différents compartiments environnementaux. La forme chimique et la mobilité d'un contaminant sont directement influencées par les conditions du milieu environnant telles que le pH, la température, la salinité, les conditions d'oxydo-réduction, la présence de matière organique dissoute et particulaire ou encore par la présence de minéraux. Tous ces facteurs déterminent également la biodisponibilité d'un contaminant, c'est-à-dire la fraction susceptible d'être incorporée et d'agir sur les organismes vivants (Lascourrèges, 1996).

1.1 Les sédiments

Les sédiments proviennent du dépôt de matériaux détritiques minéraux et organiques d'origine continentale ou océanique. Les sédiments sont dits « allochtones » quand les dépôts sont issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques comme l'eau ou le vent. Ils sont dits « autochtones » quand ils sont constitués par la précipitation de composés minéraux (carbonates, phosphates,...) et organiques (fragments végétaux, débris coquilliers,...) dans le milieu (Ramade, 1998). Les sédiments sont caractérisés par leur composition et leur granulométrie.

1.1.1 Composition

Le sédiment est une matrice hétérogène constituée principalement d'eau et de matériaux détritiques minéraux et organiques et de composés anthropiques (Power et Chapman, 1992). Les composantes principales du sédiment sont :

- **L'eau interstitielle** qui correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires. La teneur en eau est d'autant plus importante que les sédiments sont fins, soit entre 20 et 50 % du volume des sédiments de surface (Campy et Meybeck, 1995).

- **La matière inorganique** qui est formée de minéraux provenant de l'érosion de l'écorce terrestre et de débris coquilliers. Les composés principaux sont les argiles, les carbonates et les silicates à l'origine de la formation de complexes métalliques. La taille de ces particules est variable, allant de moins de 0,1 μm à plusieurs mm. Les particules inorganiques sont généralement enrobées de substances organiques et d'hydroxydes (de fer et de manganèse principalement) qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des contaminants.

- **La matière organique** qui occupe un très petit volume du sédiment se compose de débris et de restes organiques d'origine végétale et animale provenant du milieu continental ou du milieu marin. La matière organique est un composant essentiel du sédiment car elle joue un rôle primordial dans la mobilité et la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants (Geffard, 2001). Selon la taille des particules, la matière organique peut être classée en carbone organique particulaire (COP $>0,22 \mu\text{m}$), en carbone organique colloïdal ($1\text{kDa}^1 < \text{COC} < 0,22 \mu\text{m}$), et en carbone organique dissous (COD, $< 1\text{kDa}$) (Bonnet, 2000). Le matériel organique est de type macromoléculaire polymérisé et hétérogène. Il est constitué de centaines de molécules différentes telles que des protéines, des polysaccharides, des lipides, des acides humiques et fulviques (Bonnet, 2000). Les acides humiques jouent un rôle très important dans les écosystèmes naturels car ils ont tendance à former des complexes organométalliques et par conséquent à modifier la disponibilité d'un élément métallique ou organométallique (Leguille, 1992). Ces acides proviennent de la dégradation chimique et biologique de végétaux et de résidus d'animaux et sont riches en groupements fonctionnels $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$. La présence de sites hydrophiles et hydrophobes favorise l'adsorption de la matière organique sur la surface des particules minérales ainsi que la complexation de contaminants organiques, métalliques et organométalliques sous forme ionique et sous forme de molécules non chargées (Santschi *et al*, 1999).

¹ 1kDa : unité de mesure basée sur le poids moléculaire

1.1.2 Classification

Les sédiments sont classés en fonction de la taille de leurs particules (Tableau 1). Les caractéristiques des particules fines leur confèrent un grand pouvoir adsorbant vis-à-vis des contaminants métalliques et organométalliques. L'adsorption est d'autant plus favorable que les particules fines sont associées à de la matière organique (Donard *et al*, 2001).

Classe	Taille granulométrique	Dénomination	Remarques
Rudites	> 2mm	Bloc > 250 mm Gros cailloux > 63 mm Petits cailloux > 20 mm Graviers > 4 mm	
Arénites	0, 63 µm - 2mm	Sables très grossier >1,125 mm Sable grossier >0,63 mm Sable moyen >0, 315 mm Sable fin > 0, 125 m Sable très fin > 0,63 µm	Faible cohésion et surfaces de contact peu importantes entre les particules.
Lutites	< 0,63 µm Silts > 5 µm Argiles < 2 µm	Silts grossières >40µm Silts moyenne >20µm Silts fines >10µm Silts très fines >5 µm	Forte cohésion et surface de contact importante entre les particules Particules de charge négative Présence de matière organique

Tableau 1: Classification des sédiments en fonction de leur taille granulométrique (d'après Chamley, 1988).

1.2 Les Contaminants

1.2.1 Généralités

Un élément est considéré comme polluant si sa concentration est supérieure à la concentration naturelle dans un milieu non pollué, qu'il soit étranger à ce milieu (pesticides, détergents, bactéries...) ou familier (éléments minéraux ou organiques) (Martin *et al*, 1976). On distingue deux types de polluants (Mauvais, 1988):

- les **polluants conservatifs** qui ne sont pas éliminés du milieu qu'ils soient dissous dans l'eau ou fixés sur le matériel particulaire (principalement sur la fraction organique). Ce sont les métaux lourds (mercure, plomb, cadmium, cuivre, zinc...), les composés organométalliques (composés

organostanniques, organomercuriels, ...) et les polluants organiques non biodégradables (polychlorobiphényles ou PCB, DDT,)

- les **polluants non conservatifs** qui disparaissent à plus ou moins long terme. Ce sont les matières organiques, les sels nutritifs (nitrates, phosphates, ...), les bactéries, les virus, les polluants organiques biodégradables (hydrocarbures, détergents, certains produits phytosanitaires...)

La matière organique occupe une place très importante dans cette classification, du fait de sa propriété d'adsorber de nombreux contaminants et de servir de supports aux bactéries. Elle constitue un excellent vecteur de polluants en dehors de l'impact propre qu'elle peut avoir sur le milieu (Mauvais, 1988). Les principales catégories de contaminants des écosystèmes marins sont rappelées dans le Tableau 2.

Contaminants	Principales sources
Métaux Lourds étain, cadmium, cuivre, mercure, plomb,	Industries métallurgiques (Cu, Hg), mines (Zn, Pb), antialissures (Cu, Zn, Sn), incinération (Hg, Pb,..), carburants (Pb)
Polluants organiques persistants TBT HAP PCB HAB DDT, HCH, toxaphène, dieldrine, triazine, chlorane, lindane, Dioxine et furane HCB	Antialissures, pesticides Industrie pétrolière, combustibles fossiles Produits industriels, hydrocarbures Processus industriels Pesticides Incinération, métallurgie, industrie du chlore Résidus de combustion incomplète, fongicide
Nutriments Nitrates, ammoniac, phosphates	Agriculture, aquaculture, eaux résiduaires et eaux de ruissellement
Radionucléides Césium, polonium, plutonium	Essais nucléaires passés, procédés industriels (traitements, production d'engrais phosphatés...)

Tableau 2: Principales catégories de contaminants marins (Ifremer, 1997)

Tous ces composés peuvent avoir des effets plus ou moins négatifs sur les peuplements naturels (déséquilibres, dégradations ou proliférations) et/ou sur la santé humaine. Les contaminants ont des origines diverses et variées, naturelles ou anthropiques et leurs apports dans l'environnement peuvent être ponctuels (émissaires, sources bien localisées,...) ou diffus (apports atmosphériques, eaux de ruissellements,...) (Anonyme, 1990). Trois voies principales d'apports de contaminants dans le milieu marin peuvent être différenciées :

- Les apports directs provenant des navires (peintures antialissures, hydrocarbures, eaux usées, ordures ou encore les rejets de dragage)

- Les apports par les eaux continentales provenant du lessivage du bassin versant (eaux de ruissellement, fleuves, rivières, nappes phréatiques, etc.), les eaux usées des réseaux urbains, les déchets flottants.

- Les apports atmosphériques constitués de retombées sèches ou d'éléments particuliers dissous véhiculés par les pluies (émissions gazeuses d'origines diverses, mises en suspension de poussières diverses d'origine industrielle ou non).

Les contaminants sont présents dans la colonne d'eau sous forme dissoute ou fixés sur des particules (forme colloïdale ou particulaire). Beaucoup de contaminants préoccupants pour le milieu marin sont peu solubles dans l'eau et ont une forte affinité pour la phase particulaire. Dans le cas du milieu marin, les contaminants arrivent au niveau de la zone littorale et sont d'abord présents dans les eaux côtières. Ils sont ensuite intégrés dans les différents écosystèmes via des processus physico-chimiques, dynamiques et biologiques. Les contaminants peuvent être stockés dans les sédiments déposés sur les fonds marins et peuvent également s'accumuler dans la biosphère soit directement par filtration de l'eau de mer ou par ingestion de particules, soit indirectement par broutage ou par prédation favorisant leur passage à des niveaux plus élevés de la chaîne alimentaire.

1.2.2 Les métaux et les organométaux

1.2.2.1 *Les métaux lourds*

Les métaux sont des composants naturels de l'écorce terrestre, présents principalement sous forme de minerais. Ils sont donc présents naturellement dans le compartiment continental (sols, eaux), dans le compartiment marin (eaux et sédiments), dans l'atmosphère et dans la biosphère. Certains éléments (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, Se, ...), appelés oligo-éléments, présents à l'état de trace (concentrations de l'ordre du nmol/L ou des ng/g), sont essentiels aux organismes vivants à faibles doses (principalement au niveau des systèmes enzymatiques) mais l'augmentation de leur concentration entraîne des effets nocifs au-delà d'un certain seuil (Libes, 1992). D'autres éléments (Hg, Pb, Cd) dits éléments non biologiques parce qu'ils n'ont aucun rôle métabolique, ne peuvent produire que des effets néfastes sur les organismes. Par ailleurs, la toxicité et la biodisponibilité² d'un élément dépendent directement de sa forme chimique.

² biodisponibilité : possibilité qu'a un contaminant d'être toxique ou accumulé par les organismes (Landrum et Robbins, 1990)

La mobilisation des métaux dans ces différents compartiments résulte principalement de phénomènes naturels comme l'altération mécanique des roches (érosion), l'altération chimique et l'activité biologique. L'industrialisation importante du 20^{ème} siècle a engendré des émissions croissantes d'éléments métalliques dans l'environnement. Les activités humaines (Tableau 3) contribuent considérablement aux apports des métaux lourds dans les milieux naturels, et par conséquent elles ont une influence directe sur les transferts entre les différents compartiments environnementaux (Lascourrèges, 1996). Ainsi, les niveaux de présence anormalement élevés traduisent généralement une contamination d'origine anthropique (Ifremer, 1997).

Source	Eléments
Métallurgie	Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, V, Co
Engrais	Cd, V
Peintures, pigments	Cd, Co, Pb, Cu, V
Batteries, accumulateurs	Cd, Ni, Pb
Industrie électrique	Cu, Pb, Ag
Carburants	Pb
Munitions	Pb
Photographie, radiographie	Ag
Chimie (catalyseurs)	Zn, Cd, Cr, Ni, V
Médecine	Zn et Cd (antiseptiques, collyre), Co (Vitamine B12 et rayonnement)

Tableau 3: Source des métaux résultant des activités anthropiques

La majeure partie des apports anthropiques des métaux dans le milieu marin se fait par les eaux de rivières, les eaux de ruissellement qui se rejoignent au niveau des écosystèmes littoraux (estuaires, lagunes, etc.) et par l'atmosphère. Une fois dans l'environnement les métaux d'origine anthropique intègrent les cycles biogéochimiques et peuvent ainsi causer des déséquilibres à plus ou moins long terme sur le biota. Certains métaux lourds sont très toxiques pour les organismes aquatiques et peuvent avoir des impacts néfastes même à très petites doses (de l'ordre du ng.g⁻¹ ou du ng.L⁻¹).

1.2.2.2 Les composés organométalliques

Les composés organométalliques ou organométaux résultent de l'association entre un élément métallique avec une ou plusieurs molécules organiques et sont formés naturellement par voie chimique et/ou biologique (Fent, 1996). Trois sources principales peuvent être à l'origine de l'existence des composés organométalliques dans l'environnement (Blunden and Chapman, 1982 ; Maguire *et al*, 1982 ; Stang *et al*, 1992 ; Amouroux *et al*, 2000) :

- L'activité anthropique utilisant ces composés principalement dans la fabrication de biocide, dans l'industrie chimique en tant que catalyseur, ou comme stabilisants dans la fabrication de PVC, etc.
- La méthylation ou l'alkylation de composés organiques ou inorganiques d'origine naturelle ou anthropique. L'étain et le mercure sont des éléments qui peuvent être biométhylés ou bioalkylés par des processus biologiques dans les conditions naturelles
- La dégradation par voie physique, chimique et/ou biologique

Comme c'est le cas pour les métaux, les propriétés physico-chimiques (forme chimique, nature, degré de substitution organique) déterminent la toxicité et le comportement biogéochimique des organométaux. Ces composés sont très souvent responsables de déséquilibres importants et d'impacts néfastes au sein des différents écosystèmes aquatiques. A l'exception de l'arsenic, du sélénium et de l'antimoine, les formes organiques des métaux sont plus toxiques que les formes inorganiques correspondantes (Blunden, 1986; Craig 1982). Cette plus forte toxicité des organométaux s'explique par leur plus grande liposolubilité qui leur confère une plus grande facilité à se bioaccumuler. Cette bioaccumulation se transmet d'un organisme à l'autre et se caractérise par une amplification des concentrations chez les organismes situés dans les niveaux supérieurs de la chaîne alimentaire (baleines, dauphins, thons, requins, etc.) (Iwata *et al*, 1995).

1.2.2.3 Principaux processus intervenant dans les cycles biogéochimiques des métaux et des organométaux

Le devenir des métaux et des organométaux dans l'environnement est régi par un ensemble de processus physico-chimiques et biologiques à l'origine de leur transfert entre les différents compartiments environnementaux (Figure 1). Certaines espèces sont peu réactives comme les espèces sulfurées stockées dans la partie anoxique du sédiment. D'autres espèces lipophiles sont plus facilement accumulées, transformées ou métabolisées par les organismes vivants (Lascourrèges, 1996). Par ailleurs, les microorganismes tels que les bactéries jouent un rôle essentiel dans la transformation des composés métalliques et organométalliques. Ainsi dans la zone anoxique des sédiments, les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont responsables de la dégradation de la matière organique. Cette activité bactérienne entraîne la production de sulfures qui piègent certains éléments comme le fer par exemple, sous forme de sulfures métalliques. A l'interface zone oxiqne/zone anoxique, d'autres bactéries telles que les bactéries sulfo-oxydantes (BSO) oxydent les sulfures (ou certains

métaux réduits) et produisent de l'acide sulfurique. Cette production d'acide sulfurique entraîne une diminution du pH qui favorise la remobilisation des métaux (Lascourrèges, 1996).

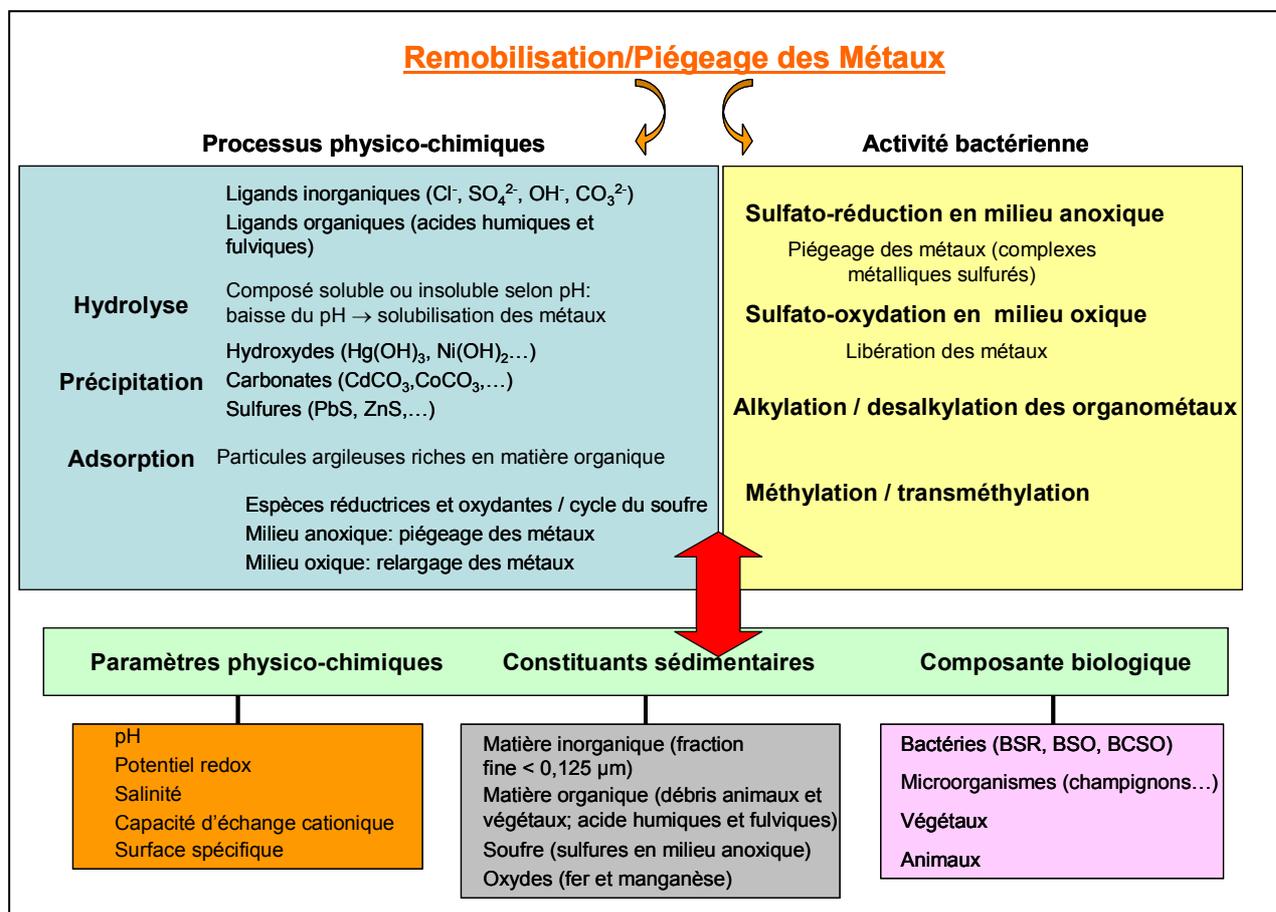


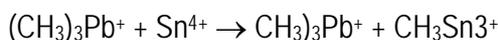
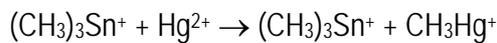
Figure 1: Principaux paramètres et processus intervenant dans le cycle biogéochimique des métaux

✓ Cas particulier des organométaux

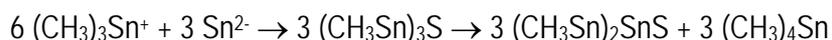
La déalkylation et la méthylation sont les principaux processus naturels pouvant intervenir dans le devenir des composés organométalliques (Ridley *et al*, 1977 ; Guard *et al*, 1981 ; Craig et Rapsomanikis et Weber, 1985 ; Adelman *et al*, 1990 ; Yozenawa *et al*, 1994). Ces réactions peuvent avoir lieu dans des conditions oxiqes ou anoxiqes et peuvent être totales ou non en fonction du degré de substitution des composés (Adelman *et al*, 1990). Par exemple, dans le cas du tributylétain, la méthylation peut aboutir à la formation de monométhyltributylétain, de diméthylmonobutylétain ou de triméthylétain. Les composés formés sont très volatiles et passent du compartiment sédimentaire à l'atmosphère via la colonne d'eau. Les bactéries sulfato-réductrices peuvent également être responsables de phénomènes de méthylation (Amouroux et al, 2000).

D'autres réactions peuvent également intervenir dans le cycle biogéochimique des composés organométalliques comme certains cas particuliers de transméthylation ou de dismutation.

La transméthylation est une réaction au cours de laquelle un groupement méthyle est transféré d'une espèce organométallique vers un métal à l'état inorganique (Chau et al, 1997) :



Les sulfures ont pu être mis en évidence dans des processus de dismutation (Craig et Rapsomanikis, 1985) tels que :



Les réactions de méthylation et d'alkylation peuvent se faire par l'intervention directe d'un organisme vivant lorsque le métal ou le métalloïde interfère avec son métabolisme, comme par exemple, au cours de processus de détoxification (Lascourrège, 1996). Les organismes vivants responsables de ces réactions sont généralement des microorganismes tels que les bactéries ou les champignons. Dans le cas de l'étain, les BSR sont considérées comme les principaux agents de méthylation (Gilmour et al, 1987). La méthylation peut également se faire indépendamment des organismes vivants, généralement par transfert d'un groupement méthyle entre le métal ou le métalloïde et la molécule méthylyante. Par exemple, l'iodure de méthyle est un agent de méthylation très efficace qui intervient dans la méthylation de l'étain inorganique Sn^0 ou Sn(II) en mono-, di-, tri- et tétra-méthylétain.

Les organismes vivants peuvent également libérer des méthyles dans le milieu comme la méthylcobalamine (méthylcoenzyme de la vitamine B12 présente chez les bactéries et les animaux), la S-adenosylméthionine (SAM, forme activée de la méthionine). Les agents méthylyants peuvent également provenir de la dégradation des acides humiques et fulviques ou encore de métaux déjà méthylyés (Lascourrège, 1996). Selon Donard *et al*, 1987, les algues telle que l'algue verte du genre *Enteromorpha* pourraient jouer un rôle important dans la méthylation de l'étain organique.

Au cours de leurs cycles biogéochimiques, les composés organométalliques sont dégradés principalement par rupture de la liaison carbone-métal. Les principales voies abiotiques de dégradation sont la photolyse UV, l'hydrolyse et la transméthylation. La dégradation par bioalkylation est un processus enzymatique qui tend à rendre le métal sous sa forme organique et le groupement alkyl dans l'hydrocarbure correspondant (Thayer, 1983 et 1984). Les butyl et les phényl étains peuvent être progressivement dégradés en étain inorganique par desalkylation successives via l'intervention de micro-organismes.

1.3 Interaction entre les sédiments et les contaminants

Le sédiment est une matrice complexe avec laquelle les contaminants s'associent selon différents processus physiques, chimiques et biologiques (Chapman *et al*, 1998). Les caractéristiques physiques et géochimiques du sédiment telles que la distribution granulométrique, le pH, la salinité, la matière organique et les conditions redox sont très importantes car elles influent sur les formes chimiques des contaminants (Bonnet, 2000 ; Geffard 2001). La répartition des contaminants de la forme dissoute à la forme colloïdale ou à la forme particulaire dépend des conditions hydrodynamiques (dynamique calme ou forte, turbidité, lumière, ...), des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, potentiel-redox, salinité,...) et de l'activité biologique (activités bactérienne, bioturbation, dégradation...) (Wen et Allen, 1999) (Figure 2).

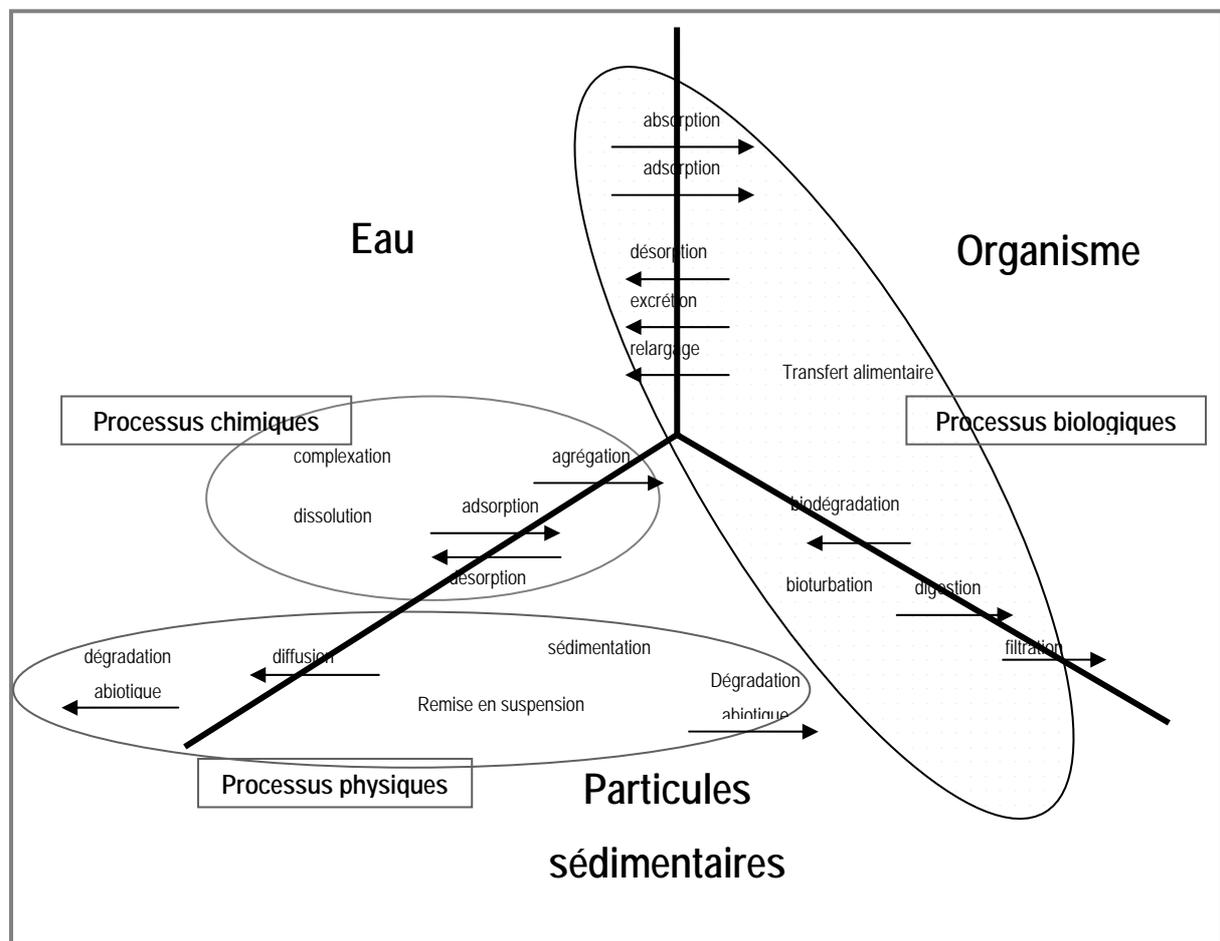


Figure 2: Principaux processus contrôlant le cycle des contaminants dans le milieu aquatique (modifié d'après Förstner, 1989 et Bonnet, 2000)

Dans le sédiment, il se produit une succession de processus chimiques qui contribuent à l'oxydation de la matière organique (Figure 3). Chacune de ces réactions d'oxydoréduction est effective sous certaines conditions chimiques du milieu et sont directement liées à l'activité bactérienne. La réduction de

l'oxygène n'a lieu que sur les quelques premiers mm ou cm du sédiment en milieu aérobie, selon les réactions suivantes :



Lorsque tout l' O_2 est consommé, de nouveaux oxydants sont utilisés :



Lorsque le milieu est totalement anoxique et que tous les oxydants ont été réduits, l'oxydation de la matière organique se poursuit par la réduction des sulfates :



La sulfatoréduction est responsable de l'assombrissement de la vase et du dégagement d'hydrogène sulfuré reconnaissable à son odeur. La mesure du soufre traduit donc la quantité de soufre produit dans le sédiment par sulfatogenèse. Dans un milieu très confiné et dépourvu d'oxygène, cette réaction sera d'autant plus importante. L'analyse du soufre donne une indication de l'anoxicité du milieu (Anschutz, com. pers.).

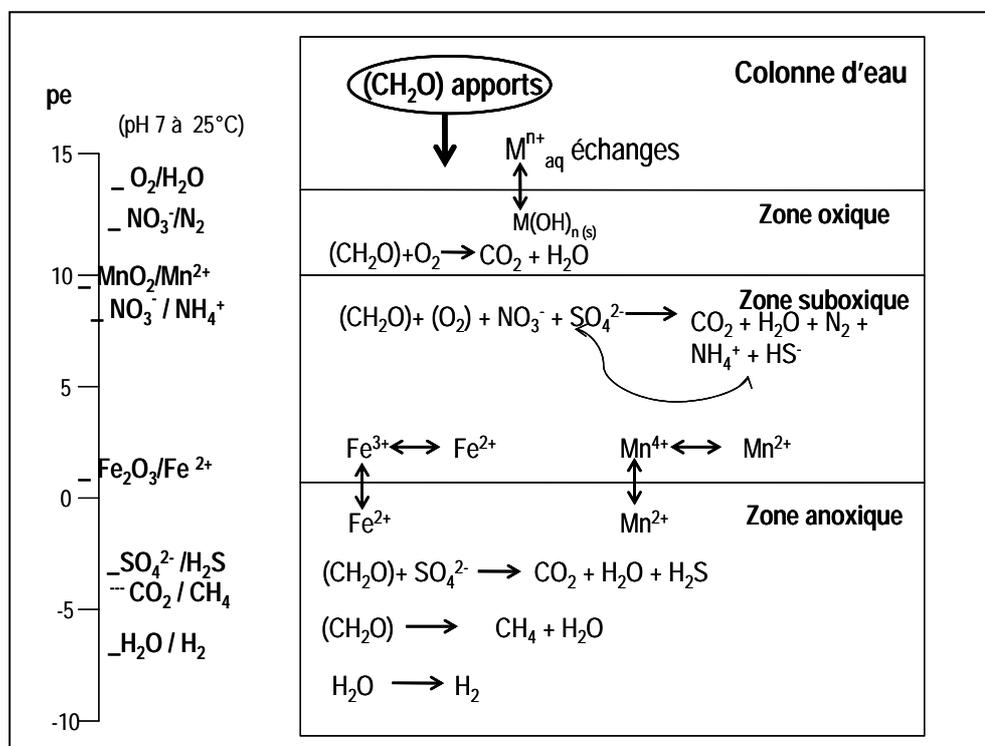


Figure 3: Principaux processus géochimiques à la surface du sédiment (d'après Bloom 1999, modifié)

2 Les organoétains dans l'environnement marin

2.1 Généralités

2.1.1 Définition

Les composés organostanniques ou composés organiques de l'étain sont des composés de formule générale $R_pSnX_{(4-p)}$ où **R** est un groupement alkyle ou aryle (méthyl, butyl, octyl, cyclohexyl) lié à l'atome d'étain par une liaison covalente et **X** un anion (Cl-, Br-, I-, F-,...) ou un groupement anionique (OH-, phényl), avec p compris entre 1 et 4 (Bancon, 2001). Selon le degré de substitution, on distingue quatre familles de composés organostanniques :

- les monoorganoétains ($RSnX_3$)
- les diorganoétains (R_2SnX_2)
- les triorganoétains (R_3SnX)
- Les tétraorganoétains (R_4Sn)

La Figure 4 présente la molécule de TBT.

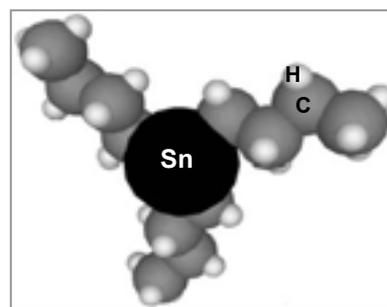


Figure 4: Molécule de TBT (Donard *et al*, 2001)

La plupart de ces composés ont une origine anthropique à l'exception des méthyles qui peuvent être synthétisés par activité biologique (Guard *et al*, 1981).

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des composés organostanniques diffèrent fortement selon le degré de substitution (nombre p) et la nature du groupe organique **R**. L'anion ou le groupement anionique **X** ne présente pas une influence particulière sur les propriétés des composés sauf s'il possède lui-même des propriétés biocides ou toxiques (Ebdon *et al*, 1998).

Le groupement hydrocarboné **R** confère à la molécule son caractère hydrophobe qui dépend directement du degré de substitution et de la longueur de la chaîne carbonée de ce même groupe **R** (Rüdel, 2003). Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), varie également en fonction du pH. Comme l'indique la Figure 5, K_{ow} augmente avec le pH ce qui signifie que la liposolubilité augmente avec le pH. La forme hydroxyde est donc plus lipophile que la forme cationique.

La solubilité dans l'eau de la plupart des composés organostanniques est faible et dépend du pH, de la force ionique et de la température. En fonction des conditions environnementales les composés organostanniques peuvent exister sous la forme de complexes ioniques ou neutres (Figure 5). Pour un

composé donné, la forme cationique est la plus stable pour des valeurs de pH inférieures à la constante d'acidité (pK_a) de ce même composé (Fent, 1996). En milieu acide, le TBT se trouve sous forme de cation (TBT^+). Dès que le pH augmente ($pH > 7$), les composés du TBT sont principalement sous forme d'hydroxyde ($TBTOH$) ou sous forme de carbonate (Champ and Seligman, 1996). C'est le cas dans l'eau de mer, où le pH normal est voisin de 8. Pour un pH égale à 8 le TBT est donc plus toxique car il est plus facilement bioaccumulable sous la forme hydroxyde (Fig.5 a).

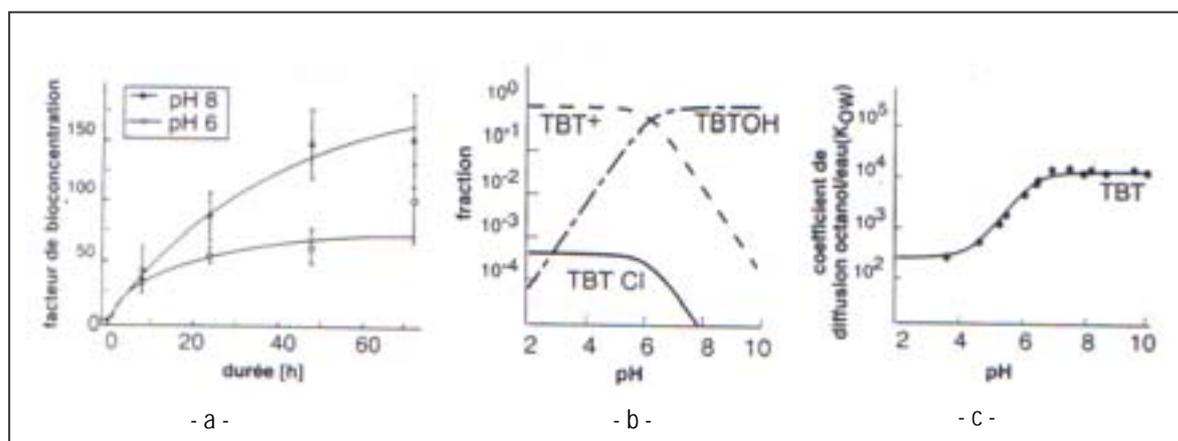


Figure 5: Caractéristiques physico-chimiques du TBT - a) facteur de bioaccumulation - b) variation en fonction du pH - c) coefficient de diffusion octanol/eau (Fent, 1996)

La dégradation de ces composés se fait généralement par desalkylation ou desarylation successives par rupture de la liaison Sn-C (Maguire *et al*, 1985) :



Cette dégradation peut se faire par voie photochimique (irradiation d'UV), thermique, chimique, ou biologique (activité bactérienne).

La décomposition thermique de ces composés n'est possible qu'à partir de 200 °C. Ils sont donc thermiquement stables dans les conditions environnementales de température (Hoch, 2001).

2.1.3 Utilisations

De part la très grande variété de leurs propriétés physico-chimiques, l'utilisation industrielle des composés organostanniques est directement liée à leur formulation chimique (Ebdon et al, 1998). Il existe un très grand nombre d'applications industrielles de ces composés mais ils sont principalement utilisés comme catalyseurs de synthèses organiques, stabilisateurs des polymères et comme agents biocides. Les tétraorganoétains sont surtout utilisés comme composés intermédiaires dans la production de composés dérivés moins alkylés (Hoch, 2001).

Les composés organostanniques trisubstitués comme le tributylétain (TBT) et le triphénylétain (TPhT), ont été très largement utilisés en tant qu'agents biocides dans les pesticides, les fongicides ou les acaricides depuis le début des années 60 (Fent, 1996).

Le TBT a été utilisé très massivement dès le début des années 70 dans les peintures anti-salissures ou peintures anti-fouling pour empêcher le développement d'organismes sur la coque des bateaux. Cette utilisation massive est à l'origine de l'ubiquité de ce composé dans l'environnement marin.

Le TPhT est principalement utilisé en tant qu'agent biocide dans les pesticides agricoles depuis le début des années 60 (Champ and Seligman, 1996). Les composés mono et di substitués sont généralement utilisés comme agents stabilisants des polymères incluant notamment le plastique alimentaire. Les principales utilisations et applications sont présentées dans le Tableau 4.

Composés	Propriétés	Utilisations	Références
<u>Monosubstitués</u> Méthyl-, butyl-, octyls MBT	Résistance des PVC à la chaleur catalyseur	Stabilisateur des PVC Industrie chimique	(Craig, 1980) (Blunden et Chapman, 1982)
<u>Disubstitués</u> Méthyl- (DMT) Butyls (DBT) Phényl (DPhT)	Agent hydrophobe, catalyseur, Biocide, stabilisant catalyseur	PVC, Imperméabilisant Industrie chimique Vermifuge, PVC	(Ebdon <i>et al</i> , 1998) (More et al, 1992)
<u>Trisubstitués</u> Butyl (TBT) Phényl (TPhT)	Agent biocide Agent biocide	Peinture antifouling Industrie du bois Pesticide, fongicide Détergent Désinfectant des systèmes de refroidissements industriels Pesticide, insecticide, fongicide	(Becker Van Slooten <i>et al</i> , 1994) (Maguire <i>et al</i> , 1991) (More et al, 1992) (Stab, 1995)
<u>Tétrasubstitués</u> Butyl (TeMT, TeBT) Phényl (TePhT)	Agent biocide Catalyseur, solvant anticorrosif	Condensateur, systèmes électrique	(Bancon , 2001)

Tableau 4: Principales propriétés et utilisation des organoétains

2.1.4 Toxicité et impacts biologiques

2.1.4.1 Relation structure-toxicité

Les composés trisubstitués comme le TBT et le TPhT sont des composés toxiques très largement utilisés pour leurs propriétés biocides. En règle générale, la toxicité diminue avec le degré de substitution (Craig, 1982) :



Les composés tétrasubstitués ont une toxicité dite « à effet retard » car elle est liée à leur dégradation successive en composés tri, di puis monosubstitués (Ebdon *et al*, 1998).

La toxicité des composés organostanniques est essentiellement due à leur forte liposolubilité (ou hydrophobicité) qui leur permet de traverser les membranes biologiques et de se bioaccumuler (Fent, 1996). L'hydrophobicité, exprimée par le coefficient de partage octanol/eau (Kow), est directement liée à la nature et au nombre de groupements organiques liés à l'atome d'étain (Wong *et al*, 1982, Laughling *et al*, 1986).

Pour les composés trisubstitués, la nature du ou des groupements organiques déterminent l'importance des effets toxiques à l'égard d'un embranchement zoologique (Evans et Smith, 1975). Par exemple, la sensibilité de nombreuses espèces animales et végétales vis-à-vis des trialkylétains dépend de la nature du groupement alkyle (Tableau 5). Ainsi, le tributylétain est plus toxique pour les bactéries et les champignons que ses homologues méthyl, propyl et éthyl (Figure 6).

Composés trisubstitués	Espèces
CH ₃ (Méthyle)	Insectes
C ₂ H ₅ (Ethyle)	Mammifères
C ₄ H ₉ (Butyle)	Champignons, algues, mollusques, poissons
C ₆ H ₅ (Phényle)	Champignons, mollusques, poissons
Cyclo-C ₆ H ₁₁ (Héxyle)	Mites, poissons

Tableau 5: Effet spécifique des composés trisubstitués sur quelques espèces (Evans et Smith, 1975)

Au cours de leurs travaux sur les acétates de trialkylétains, Evans et Smith ont démontré la relation entre la structure moléculaire des composés et leur activité biologique. De part leur multiplicité de structure, leurs degrés de substitution, la diversité des radicaux organiques liés à l'atome d'étain, les organoétains présentent des conditions très favorables à la réalisation et à l'application de modèle de corrélation entre structure moléculaire et activité biologique ou « modèle QSAR » (Quantitative Structure Activity Relationship) (Alzieu et Michel, 1998). Les modèles les plus simples se limitent à la

prise en compte des caractéristiques lipophiles et hydrophiles (Lascourège, 1996 ; Alzieu et Michel, 1998). D'autre part, une variation de la longueur de la chaîne alkylée et de sa structure tridimensionnelle entraîne une variation considérable de l'activité biocide du composé (Figure 6). Par contre, une variation de la longueur de la chaîne carbonée pour des composés à longue chaîne carbonée tels que les dérivés d'octyles n'a pas d'incidence sur la toxicité. Ces composés sont d'ailleurs considérés comme non toxiques et sont utilisés comme stabilisateurs des PVC utilisés pour les emballages alimentaires (Hoch, 2001).

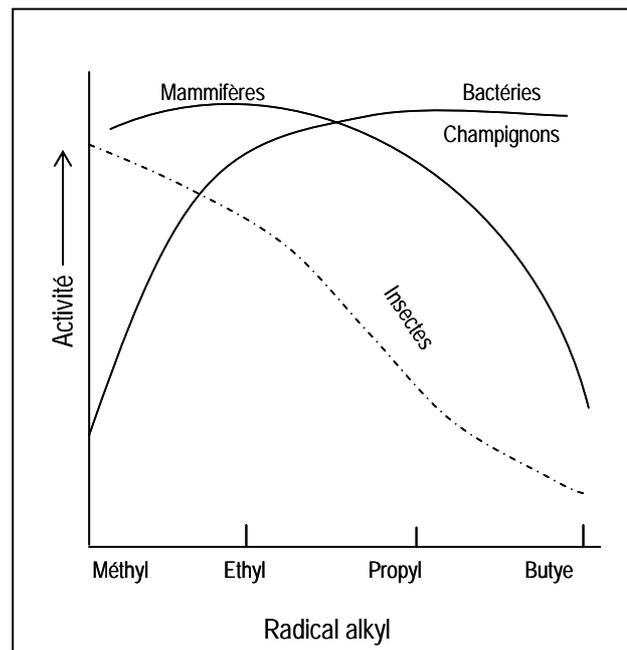


Figure 6 : Toxicité des acétates en fonction de la nature du groupement alkyl (Evans et Smith, 1975)

2.1.4.2 Effets biologiques

Les premiers effets néfastes du TBT sur les organismes aquatiques ont été mis en évidence dans le Bassin d'Arcachon à la fin des années 70, sur l'huître *Crassostrea gigas* (Alzieu *et al*, 1982). Entre 1975 et 1982, la production ostréicole du Bassin d'Arcachon a été très fortement perturbée (Alzieu, 2000). Cette perturbation s'est d'abord traduite par une baisse importante de la reproduction et une baisse de captage du naissain, puis par des troubles de la croissance avec apparitions d'anomalies de calcification (chambrage ou feuilletage des coquilles avec apparition d'un gel interlamellaire) (His et Robert, 1980) (Figure 7). Du point de vue de l'économie locale, cette catastrophe écologique a provoqué une chute de la production ostréicole de 10000 à 3000 tonnes par an entre 1976 et 1980 (Alzieu *et al*, 1982). Cette crise économique a entraîné la fermeture de plus de la moitié des entreprises conchylicoles du Bassin d'Arcachon (His et Robert, 1985). A la même période, des effets similaires ont

été constatés au niveau de la production ostréicole des Marennes d'Oléron (Alzieu et al, 1982) mais également en Angleterre sur l'huître *Ostrea edulis* (Waldock et Miller, 1983).



Figure 7: Malformation (chambrage) d'une coquille d'huître (Périchaud, 2003).

Parmi les espèces animales et végétales, ce sont les mollusques qui présentent la plus grande sensibilité à la contamination des eaux par le TBT. Les premiers effets du TBT ont donc été observés sur les mollusques bivalves puis sur les gastéropodes. La recherche scientifique a été considérable sur ce sujet depuis le début des années 80. Il existe donc au niveau mondial une multitude de données sur les impacts du TBT, qui sont principalement des problèmes relatifs aux mécanismes de calcification, au développement larvaire, à la croissance des juvéniles, à la reproduction et à la différenciation sexuelle des gastéropodes (phénomène d'imposex).

L'extrême toxicité du TBT sur l'embryogenèse et le développement larvaires des huîtres *Crassostrea gigas* a été démontrée par His et Robert (1985) par des expériences in situ et en laboratoire. Au cours de ces expériences, His et Robert ont établi une échelle de corrélation entre la concentration du TBT dans l'eau et ses impacts sur l'embryogénèse et le développement larvaire, depuis le seuil sans effet ($0,02 \text{ ng.L}^{-1}$) jusqu'au seuil d'inhibition de la fécondation ($100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) (Tableau 6). Ils ont démontré que le TBT affectait de manière significative l'embryogenèse à partir de concentrations très basses de l'ordre de $0,05 \text{ } \mu\text{g/L}$ d'eau de mer, ainsi que la croissance des larves à partir d'un seuil de concentration de $20 \text{ } \mu\text{g/l}$ d'eau de mer (His et Robert, 1985).

Acétate de TBT ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Effets observés sur la reproduction
100	Inhibition de la fécondation
50	Inhibition de la segmentation
25	Réduction partielle de segmentation (40 %)
10	Absence de formation de trocophore ³
3 - 5	Absence de formation de véligères ⁴ , malformation des trocophores
1	Malformation des véligères
0,5	Nombreuses anomalies larvaire ; pas de survie après 8 jours d'exposition
0,2	Perturbation du régime trophique ; pas de survie après 12 jours d'exposition
0,1	D-larves en majorité normales ; Croissance lente
0,05	Croissance lente et peu de survie après 10 jours d'exposition
0,02	Seuil sans effet

Tableau 6: Effets de l'acétate de TBT sur l'embryogenèse et le développement larvaire de *C.Gigas* (His et Robert, 1985 in Alzieu, 1990)

Cette échelle concentration/effet a été établie pour *C.gigas* et pour aucune autre espèce, il est donc difficile de savoir si cette échelle peut s'appliquer à d'autres bivalves et notamment les valeurs du seuil sans effet de $0,02 \text{ ng.L}^{-1}$. Néanmoins, cette échelle a pu être vérifiée dans le milieu naturel à partir du suivi de la qualité des eaux. Entre 1983 et 1985, Alzieu *et al* ont démontré que les concentrations dans l'eau du Bassin d'Arcachon sont passées de 900 ng.L^{-1} à 100 ng.L^{-1} d'étain. Ce n'est qu'à la fin des années 80 que les techniques analytiques ont permis de confirmer la baisse des concentrations en organoétains dans le milieu en deçà de 10 ng/l . Après la catastrophe qui a frappée le Bassin d'Arcachon au début des années 80, les apports de TBT ont donc diminué du fait de l'application d'une réglementation restrictive, et la reproduction des huîtres a repris son cours.

Alzieu et Michel ont réalisé une étude comparative de données sur des seuils de concentration en TBT dans l'eau de mer affectant la croissance de juvéniles d'huîtres (*C. gigas*, *O. edulis*, *C. virginica*) et de moules d'élevages (*M. edulis*, *V. decussata*, *V. semi decussata*) pour des périodes d'exposition de 1 semaine à 2 mois. La compilation de ces données a permis de mettre en évidence la sensibilité de l'espèce *C. gigas* chez les huîtres et de l'espèce *M. edulis* chez les moules. Le seuil sans effet est de $0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour *C. gigas* (Thain et Waldoock, 1983) alors que pour ces congénères européennes *O. edulis* et américaines *C. virginica*, ce seuil est respectivement de $0,24 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Thain, 1986) et de $0,30 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Valkirs *et al*, 1987). Le seuil de concentration sans effet le plus faible expérimenté a été observé pour la moule *M. edulis* avec $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Valkirs *et al*, 1987). Ce seuil est de $0,24 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour ces

³ trocophore : se dit de l'état larvaire peu évolué (2 jours)

⁴ véligère : se dit de l'état larvaire avancé (évolution de la larve trocophore au bout d'une semaine)

congénères *V. decussata* et *V. semi decussata* (Thain, 1986). Ces seuils correspondent à des niveaux établis dans le milieu naturel à proximité de zones d'apport en TBT.

L'exposition chronique des mollusques bivalves adultes à des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ entraîne des mortalités importantes au bout d'une période comprise entre 1 et 2 mois. Pour une concentration de $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ la survie des huîtres est menacée après le deuxième mois d'exposition (Alzieu et Michel, 1998). Le seuil à partir duquel la survie à long terme des bivalves adultes est assurée a été estimé par Henderson (1986) à $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Alzieu et Michel, 1998).

Bien que la survie des mollusques soit assurée pour un seuil de concentration de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$, il n'en reste pas moins que certains troubles peuvent apparaître pour des concentrations largement inférieures de l'ordre du ng.L^{-1} . C'est le cas notamment du phénomène d'imposex (imposition des organes génitaux mâles chez les femelles) observé principalement chez les gastéropodes et plus particulièrement chez *Nucella lapillus* (Bryan *et al*, 1986 ; Gibbs *et al*, 1987 ; Gibbs et Bryan, 1891 ; Davies *et al*, 1987a) et plus récemment chez *Buccinum undatum* (Mensink, 1997). Le phénomène d'imposex fut décrit pour la première fois par Smith en 1971, à partir d'études sur *Nassarius obsoletus* vivant à proximité des ports de la côte est des Etats-Unis. A la même époque, Blaber (1970) constata l'apparition d'un pénis chez les femelles *Nucella lapillus* dans la Baie de Plymouth, avec une plus grande importance de ce phénomène à proximité des zones portuaires. Ce n'est qu'au début des années 80, que le TBT a été identifié comme responsable de cette perturbation et le phénomène d'imposex a pu être corrélé à la navigation.

L'imposex est causé par une interférence avec le métabolisme des hormones stéroïdes et engendre des problèmes de stérilité des femelles. Par conséquent, ce phénomène empêche la reproduction et l'espèce est alors menacée d'extinction. L'imposex a déjà été diagnostiqué dans la nature pour pas moins de 150 espèces de gastéropodes prosobranches marins dans le monde entier (Vos *et al*, 2000). Ce phénomène est d'ailleurs utilisé comme bio-indicateur spécifique d'exposition au TBT dans de nombreux programmes de surveillance biologique (Evans *et al*, 1996 ; Oberdöster, 2002).

L'influence du TBT à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ a également été démontrée pour des problèmes de reproduction chez les bivalves en retardant la maturité sexuelle, notamment chez l'espèce *O. edulis*. Les phénomènes de perturbation de la reproduction et d'imposex mettent en évidence la toxicité aiguë du TBT qui agit alors en tant que perturbateur endocrinien. Le TBT en tant que perturbateur endocrinien est d'ailleurs suspecté d'être le facteur principal mis en cause dans le déclin des populations d'ormaux au Japon (Horoguchi *et al*, 2000).

Les données écotoxicologiques relatives aux effets des butylétains sur les organismes aquatiques marins permettent une estimation de seuils de concentrations acceptables en dessous desquels aucun impact n'est observé permettant ainsi une reproduction normale et la survie des espèces les plus sensibles. Ces seuils proposés par Alzieu en 1989 appelés « seuils NOEL » (No Observed Effect Levels) sont rappelés dans le Tableau 7.

Seuils	Observations
< 1 ng.L ⁻¹	Seuil sans effet sur l'imposex des gastéropodes
1 ng.L ⁻¹	Seuil sans effet sur la croissance du phyto et du zooplancton
<2 ng.L ⁻¹	Seuil sans effet sur les anomalies de calcification des huîtres <i>C.Gigas</i>
20 ng.L ⁻¹	Seuil sans effet sur la reproduction de <i>C.Gigas</i>
1-10 µg.L ⁻¹	Effet sur la reproduction des poissons
1-100 µg.L ⁻¹	Modification du comportement des poissons
500 µg.L ⁻¹	Effet sur la mue des crustacés

Tableau 7: No Observed Effect Levels, NOEL (Alzieu, 2000)

Les principaux impacts du TBT et des organoétains en général sur les organismes ont été largement compilés par Bryan *et al.* en 1991 et Fent en 1996. De nombreuses études depuis la fin des années 70 ont permis de mettre en évidence les impacts négatifs des composés organostanniques, principalement du TBT, sur les organismes marins tels que les mollusques, les poissons, les crustacés, le phytoplancton, le zooplancton et les microorganismes. Les nombreux effets néfastes du TBT sont reportés dans la littérature principalement pour des espèces d'élevage ou proche des sources d'apport de TBT (zones portuaires, zones estuariennes). Cependant des zones de contamination ont été mises en évidence dans les fonds marins océaniques. Ten Hallers-Tjabbes (1994) a été une des premières scientifiques à établir un lien entre la densité du trafic maritime et l'apparition de troubles physiologiques, grâce à une étude sur les bulots (*Buccinum undatum*) de la mer du Nord. Des observations similaires ont été signalées pour des espèces vivant dans le détroit de Malacca, qui relie le golfe du Bengale et la mer de Chine méridionale (Hashimoto *et al.*, 1998) et sur des zones isolées de la côte galicienne (Ruiz *et al.*, 1994). Depuis quelques années, des études ont permis de démontrer l'impact du TBT sur des organismes situés à des niveaux supérieurs de la chaîne alimentaire, et notamment chez des espèces océaniques comme le thon (Kannan *et al.*, 1996 ; Tanabe, 1998 et 1999, Ueno *et al.*, 2004), les cétacés tels que les dauphins et les baleines (Iwata *et al.*, 1995 ; Abel *et al.*, 2001), les phoques, les otaries (Belfroid *et al.*, 1999) et des loutres de mer (Kannan *et al.*, 1998). Iwata *et al.* (1995) ont enregistré des concentrations de l'ordre de 10 mg.kg⁻¹ de matière sèche de TBT dans le foie de marsouins, ce qui selon eux, reflétait le faible potentiel métabolique des composés

organostanniques. Une étude récente (2003) réalisée par Ueno *et al* a permis de montrer que l'espèce de thon *Katsuwonus pelamis* pouvait servir de bioindicateur dans le contrôle de la contamination des butylétains au niveau des eaux hauturières et océaniques. Les concentrations moyennes en TBT les plus importantes (variant entre 80 et 200 ng.g⁻¹ de matière sèche) ont été relevées dans des espèces prélevées dans la mer du Japon, la mer de Chine et dans la mer des Philippines. Les concentrations moyennes des espèces prélevées au large du Brésil étaient de 46 ng.g⁻¹ de matière sèche. Les espèces provenant des eaux du Nord-ouest Pacifique (au large du Japon) et du Nord des Seychelles présentaient les concentrations moyennes les plus basses entre 4,9 et 33 ng.g⁻¹ de matière sèche.

Les données disponibles laissent penser que l'accumulation des butylétains chez les prédateurs d'ordre supérieur pourrait avoir des effets sur leur système immunitaire. En 1996, du TBT a été analysé dans les tissus de dauphins échoués le long des côtes japonaises. Le fait de trouver du TBT dans les tissus ne prouve pas obligatoirement que le TBT a tué ces dauphins mais il est très probable que le TBT ait agit sur le système immunitaire de ces animaux rendant leur organisme incapable de se défendre contre les affections virales et bactériennes (Kannan *et al*, 1997 ; Abel *et al*, 2000). Les exemples précédemment cités concernent la vie aquatique mais également des organismes en relation avec la vie aquatique tels que les oiseaux sont également concernés par le problème du TBT. De 1989 à 1992, une étude a été menée par Kannan *et al* sur des oiseaux de mer le long de la côte ouest de la Colombie Britannique. Les concentrations détectées dans les foies des oiseaux variaient entre 28 et 1100 ng.g⁻¹ de matière sèche (Kannan *et al*, 1998).

2.1.4.3 Toxicité des organoétains pour l'Homme

Il existe peu d'études sur la contamination humaine par les organoétains et sur les risques encourus par l'exposition à ces composés à plus ou moins long terme. Les données existantes sont basées en général sur des cas d'intoxication accidentelle ou sur des études basées sur des analyses de sang (Rüdel, 2003). Néanmoins, les deux principales voies de contamination sont l'ingestion d'aliments contaminés et l'exposition aux produits ménagers et industriels contenant des organoétains (Figure 8).

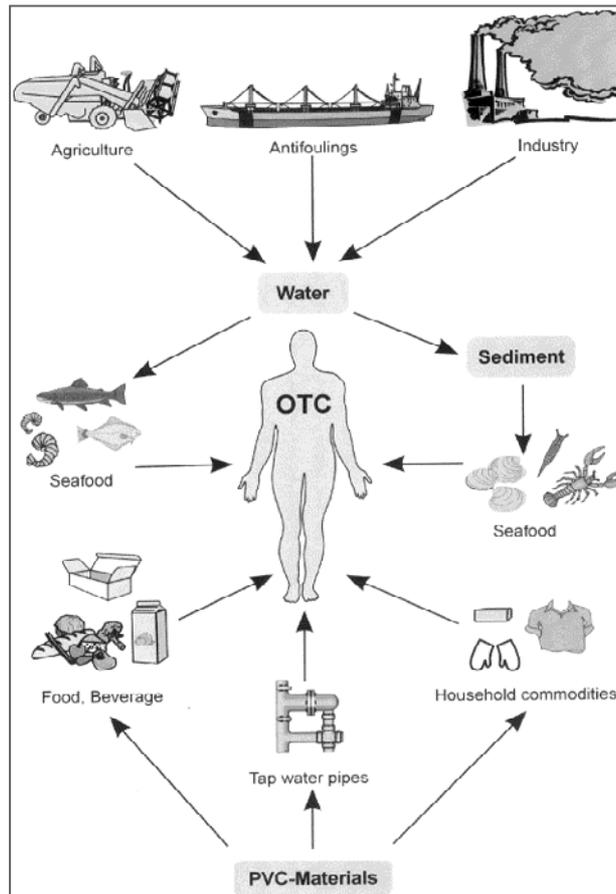


Figure 8: Principales sources d'exposition humaines aux organoétains (Hoch, 2001)

Un cas d'intoxication mortelle a été signalé en Chine après ingestion par les victimes de nourriture contaminée par des méthylétains (Gui-bin et al, 2000). Les concentrations en DMT et en TMT dans le foie d'une des victimes étaient de $1,93 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et de $1,42 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement. Une étude de Kannan et al (2000) a montré la présence de MBT, DBT et TBT dans le sang de 32 américains d'âges et d'origines différents, avec en moyenne $8 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ de MBT (53 % des échantillons), $5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ de DBT (81% des échantillons) et $8 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ de TBT (71 % des échantillons).

D'autres parts, différentes études ont pu mettre en évidence la contamination de certaines boissons telles que le vin (Forsyth *et al*, 1992), les jus de fruits (Forsyth *et al*, 1992), ou encore l'eau du robinet distribuée par des tuyaux en PVC récemment installés (Forsyth et Jay, 1997 ; Sadiki et Williams, 1999). Les fruits de mer et les poissons sont les aliments qui représentent la principale source de contamination par ingestion posant un risque non négligeable pour la santé humaine. La dose journalière tolérable (ou TDI, Tolerable Daily Intake) de $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de TBT (soit $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Sn) par masse corporelle et par jour est généralement acceptée (Robinson *et al*, 1999). Un autre indice, le taux résiduel moyen acceptable (TARL, Tolerable Average Residue Levels) est calculé à partir du TDI et de la consommation moyenne de produits de la mer dans chaque pays (Belfroid *et al*, 2000).

2.1.5 Principales sources et modes d'introduction dans l'environnement marin

De par leurs multiples applications industrielles et leurs emplois dispersifs, les organoétains pénètrent dans l'environnement par différentes sources (Tableau 8). Les multiples usages sont responsables de leur ubiquité dans les différents compartiments environnementaux (eaux douces, eaux marines, boues de stations d'épuration...).

Sources	Air	Sol	Eau
Agriculture (traitement phytosanitaire)	R ₃ SnX	R ₃ SnX	R ₃ SnX
Industrie Dépôt de film SnO ₂ Manufacture du papier Traitement du bois	R ₂ SnX ₂ , RSnX ₃		R ₃ SnX R ₃ SnX
Antisalissures	R ₃ SnX		R ₃ SnX
Molluscides			R ₃ SnX
Déchets divers Dépôts et incinération Relargage des PVC traités	R ₃ SnX, R ₂ SnX ₂ , RSnX ₃	R ₃ SnX, R ₂ SnX ₂ , RSnX ₃	R ₂ SnX ₂ , RSnX ₃

Tableau 8: Sources potentielles d'apports en organoétains et voies de pénétration dans l'environnement (d'après Alzieu et Michel, 1998).

Bien que l'utilisation des composés organostanniques soit interdite dans les peintures antisalissures pour les bateaux de moins de 25 mètres, ces composés sont toujours mesurés dans les eaux et les sédiments portuaires et estuariens de nombreuses façades maritimes à travers le monde (Rüdel, 2003). Les peintures anti-salissures ont constitué la principale source d'introduction des organoétains (plus particulièrement des butyls) dans le milieu marin (Alzieu et Michel, 1998). L'utilisation de ces composés dans l'industrie, en agriculture et dans de nombreux produits domestiques contribue à la contamination des différents compartiments environnementaux. En effet, on retrouve ces composés dans les effluents industriels, les lixiviats de décharges publiques, les boues et les eaux résiduaires municipales (Bancon, 2001). Les émissaires, le ruissellement des eaux urbaines, la dispersion ou l'évaporation des insecticides en agriculture contribuent à la contamination des différents compartiments environnementaux (de Mora et Pelletier, 1997). Il en résulte une contamination des réseaux hydrologiques, du milieu estuarien puis du milieu marin (Rüdel, 2003).

2.1.5.1 Cas particulier des peintures anti-salissures

Les salissures se développent progressivement sur une surface solide immergée de façon plus ou moins rapide selon la surface du solide et les conditions du milieu (pH, température de l'eau, flux de particules en suspension, etc.) (Figures 9 et 10). Les peintures antisalissures ou peintures anti-fouling sont principalement utilisées afin d'empêcher la fixation des salissures (« fouling ») sur la coque des bateaux mais également sur diverses surfaces immergées telles que les constructions off-shore (plateforme pétrolières), les équipements de maricultures, les bouées, etc. (Périchaud, 2003).

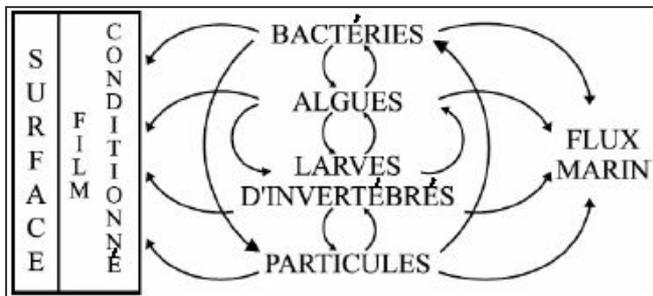


Figure 9: Modèle dynamique de développement des salissures (Périchaud, 2003)



Figure 10: Dépôts d'organismes marins constituant le fouling (Périchaud, 2003)

✓ Intérêt économique

Ces peintures représentent un enjeu économique très important car un système antisalissure efficace entraîne une consommation réduite de combustible, un allongement de l'intervalle de temps entre les passages en cale sèche (lorsque le système antisalissure est efficace pendant plusieurs années) et une meilleure rentabilité du navire (du fait de la réduction de la fréquence d'immobilisation en cale sèche). Les navires gros porteurs ont donc tout intérêt d'utiliser des peintures anti-fouling très efficaces.

✓ Principe d'action

Une peinture antisalissure est une peinture classique dans laquelle est introduit un biocide. Le principe d'action de ces peintures est de diffuser de manière progressive une petite quantité de biocide dans l'eau. Une fine couche de biocide se forme autour de la coque du bateau et empêche la fixation de tout organisme. Il existe trois types de peintures anti-salissures selon leur principe d'action : les peintures à matrice dure ou de « libre association », les peintures à matrice érodable et les peintures à matrice « autopolissante » (Figure 11).

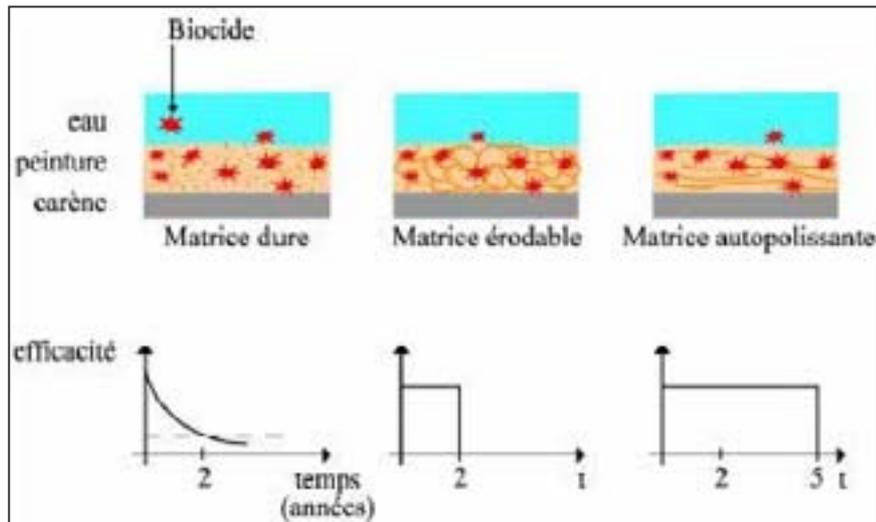


Figure 11: Principe d'action de différents types de peintures anti-salissures

Du fait de leur efficacité dans le temps, les peintures à matrice autopolissante sont les plus communément utilisées. Elles sont composées par des copolymères organométalliques, principalement des polyacrylates de TBT ou de cuivre (Périchaud, 2003) permettant la libération du biocide de manière progressive au contact de l'eau de mer. Ces peintures ont une efficacité estimée à environ 6 années (IMO, 2000).

✓ Les peintures alternatives

L'interdiction relative à l'usage du TBT en tant qu'agent biocide dans les peintures antisalissures a engendré des recherches pour la mise au point de revêtements antisalissures à base de produits de substitution moins dommageables pour l'environnement. Dans les peintures antisalissures nouvelle génération, le cuivre est généralement utilisé sous forme d'oxyde de cuivre (Cu_2O), de thiocyanate de cuivre (CuSCN) ou de cuivre métallique (Voulvoulis *et al*, 2000). Afin d'augmenter l'efficacité des revêtements d'autres biocides sont associés au cuivre (Auby, 2002 ; Voulvoulis *et al*, 2000 ; Devier, 2003). Il existe actuellement dans les peintures antisalissures aussi bien pour les usages professionnels que plaisanciers, 9 composés biocides couramment utilisés à travers le monde (Voulvoulis, 1999b). La majeure partie des données disponibles sur les biocides de substitution du TBT concernent essentiellement l'Irgarol 1051, le diuron, le Sea-Nine 211, qui sont enregistrés principalement sur les façades maritimes européenne, nord américaine et japonaise (Albanis *et al* 2002).

L'enjeu actuel pour les fabricants de peintures antisalissures est de mettre au point une peinture qui soit efficace dans le temps avec un coût de production réduit et la moins dommageable possible pour le milieu aquatique. La solution la plus prometteuse est sûrement celle des revêtements sans biocides, « antiadhérents », qui s'opposent à la fixation des organismes par une simple barrière matérielle. Ces

revêtements sont commercialisés depuis quelques années pour la plaisance mais leur efficacité pour les plus grands navires est toujours en cours d'évaluation. Une autre solution est l'utilisation de revêtements à base de biocides naturels analogues à ceux émis par certains organismes marins (éponge de mer, corails, etc.), ou encore des polymères bactéricides (Périchaud, 2003).

2.2 Comportement biogéochimique des organoétains dans l'environnement

2.2.1 Devenir du TBT dans l'environnement marin

Le comportement et la persistance des organoétains dans l'environnement marin varient considérablement en fonction des caractéristiques du milieu récepteur. Le milieu marin est le principal compartiment environnemental à avoir subi et à subir encore les effets néfastes du TBT, du fait de son utilisation en tant que biocide dans les peintures antisalissures. A titre indicatif, les niveaux de présence dans l'environnement sont présentés sur la Figure 12.

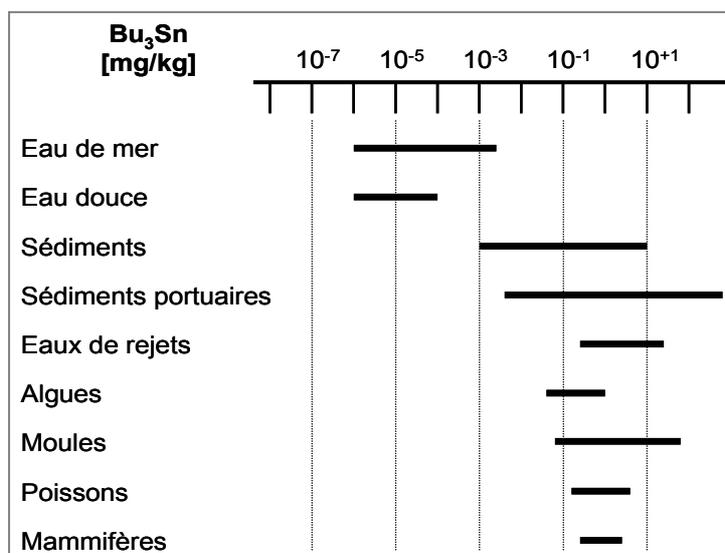


Figure 12: Gammes de concentrations moyennes du TBT dans différents échantillons environnementaux d'après Hoch, 2001.

Lorsqu'ils pénètrent dans l'environnement aquatique, les composés organostanniques subissent différents processus de dégradation, de transformation ou de transfert entre les différents compartiments environnementaux (eau, sédiments et biota) (Figure 13). Ces différents processus dépendent d'un grand nombre de facteurs comme les propriétés physico-chimiques intrinsèques des composés organostanniques mais aussi les caractéristiques du milieu récepteur (pH, température, salinité, etc.) et les conditions hydrodynamiques et biogéochimiques.

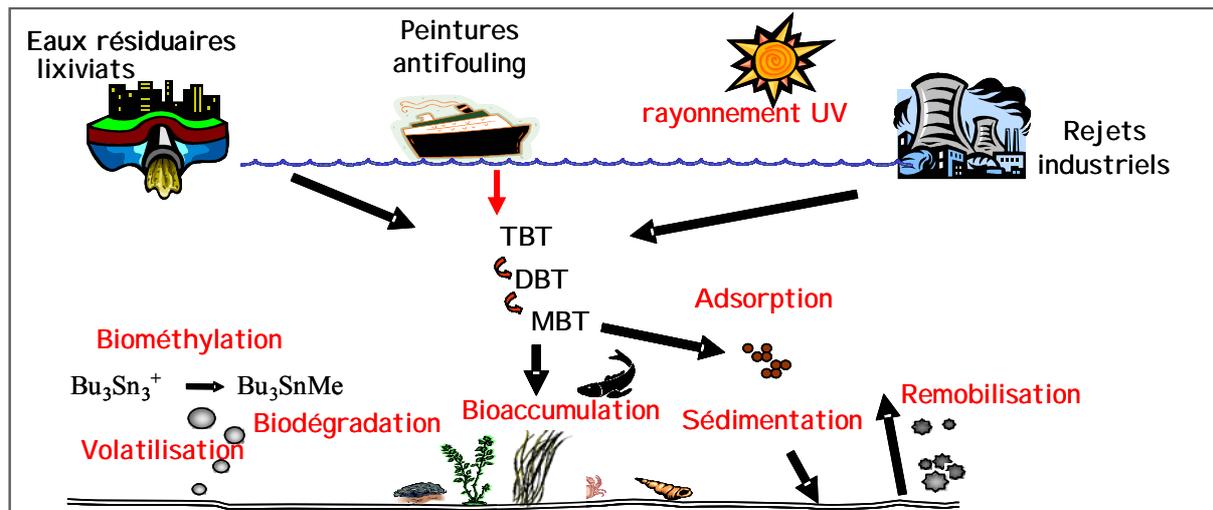


Figure 13: Cycle biogéochimique des composés organostanniques dans l'environnement marin (Benoit, 2003)

Dans la colonne d'eau, les composés organostanniques sont soumis à différents processus biogéochimiques tels que l'adsorption, la dégradation, la sédimentation, la volatilisation, la biotransformation, etc. Les organoétains sont des composés hydrophobes ce qui favorise leur adsorption sur les particules en suspension. Le phénomène de sorption du TBT sur les particules en suspension peut être réversible selon les conditions du milieu (Donard *et al*, 2001). Ces particules se déposent ensuite sur les sédiments. Les organoétains, sous forme particulaire, y sont piégés et stockés à plus ou moins long terme. Ce processus de sédimentation est à l'origine de la persistance des composés organostanniques dans l'environnement marin.

La répartition à l'équilibre d'un composé entre l'eau et les sédiments (ou les MES) est exprimée par le coefficient de partage eau/sédiment (K_p). Ce coefficient correspond au rapport entre la concentration du composé dans le sédiment et la concentration de ce même composé dans l'eau à l'équilibre :

$$K_p = \frac{[\text{composé}]_{\text{sédiment}}}{[\text{composé}]_{\text{eau}}}$$

Cette constante est très variable d'un composé à l'autre et d'un milieu à un autre selon les conditions ambiantes et les caractéristiques du milieu (concentration en MES, hydrodynamisme, pH, salinité, composante organique...). Pour le TBT, les valeurs de K_p varient entre 100 et $2 \cdot 10^{-6}$ et sont estimées à 650 et 2600 respectivement pour le DBT et le MBT (Maguire, 1984 ; Valkir, 1987, Stang et Seligman, 1986 ; Leguille, 1992).

De nombreuses études concernent la partition eau/sédiment du TBT mais leur conclusions divergent sensiblement sur son comportement en milieu aquatique et sur sa cinétique d'adsorption. Stewart et de

Mora (1990) ont rassemblé ces résultats dans une étude et ont montré des valeurs de demi-vie dans l'eau variant de 6 jours à 35 semaines pour le TBT, pour des échantillons dopés ou non. De même les valeurs de demi-vie du TBT dans les sédiments varient de 16 semaines à 15 ans. Une telle disparité peut s'expliquer par une forte hétérogénéité des échantillons, par un problème au niveau du suivi expérimental et/ou par des différences de procédures analytiques chez les différents auteurs.

L'adsorption sur les particules en suspension et la sédimentation sont deux processus majeurs qui interviennent dans le devenir des composés organostanniques dans l'environnement aquatique. En conditions estuariennes, Donard *et al* (1987) ont estimé que les espèces monométhylées étaient adsorbées sur la phase particulaire à 90%, les espèces diméthylées entre 30 et 50% et les espèces triméthylées entre 15 et 20%. L'adsorption des organoétains sur les matières en suspension dépend des conditions environnementales et des caractéristiques du milieu telles que la salinité, du pH, de la turbidité (concentration en particules), de la présence éventuelle de matière organique complexante (Randall et Weber, 1986 ; Dowson *et al*, 1993 ; Fent, 1996 ; Looser *et al*, 1998).

Les matières en suspension constituent la principale voie de transport des composés organostanniques vers les sédiments. Une fois piégé dans le sédiment, le TBT est très stable et sa dégradation beaucoup plus lente. Ceci explique les concentrations élevées en organoétains enregistrées dans les sédiments, notamment dans les zones portuaires qui sont des zones confinées, protégées des fortes conditions hydrodynamiques et par conséquent, propices à une sédimentation régulière.

Dans la colonne d'eau, les composés organostanniques sont rapidement dégradés par voie biotique ou abiotique. Le processus de dégradation se produit par déalkylation ou déarylation successives pour aboutir à la formation d'étain inorganique. Ces dégradations successives par rupture de la liaison Sn-C peuvent être provoquées par des phénomènes photochimiques (irradiation UV), chimiques ou biochimiques (action biologique). Les organoétains peuvent s'accumuler au niveau de la microcouche de surface de la colonne d'eau car c'est une zone très riche en lipides (Cleary et Stebbing, 1985). La dégradation photolytique peut alors se produire au niveau de la microcouche de surface mais ce processus est très limité dans l'environnement aquatique (Donard *et al*, 2001).

La dégradation biologique peut également intervenir et accélérer le processus de dégradation des organoétains. Le phytoplancton ou encore les bactéries participent activement à la dégradation du TBT en étain inorganique (Lee *et al*, 1989 ; Lascourèges, 1996). Les macro-algues et les phanérogames jouent un rôle prépondérant dans l'élimination du TBT présent dans les eaux côtières peu profondes (Donard *et al*, 1987). Néanmoins, l'action biologique intervenant dans la dégradation des organoétains et notamment du TBT est un phénomène minime qui se limite à la zone oxicque de la colonne d'eau dans les écosystèmes estuariens (Donard *et al*, 2001).

Des processus de méthylation et de formation de composés volatils ont été mis en évidence par différents auteurs. Des composés méthylés de l'étain se forment naturellement au niveau de la colonne d'eau et les sédiments (Donard *et al*, 1987 ; Maguire, 1987 ; Rapsomanikis et Weber, 1985 ; Amouroux *et al*, 2000). Ces méthylations sont le résultat d'actions de certains organismes tels que les bactéries, les algues ou de simple agents méthylants présents dans le milieu (iodure de méthyle, méthylcobalamine, etc.).

Amouroux *et al* (2000) ont mis en évidence l'ubiquité des composés volatils dans les environnements côtiers en identifiant plusieurs espèces volatiles d'étain. Ces composés présents dans la colonne d'eau et dans les sédiments, pourraient provenir de processus naturels de méthylation ou d'hydruration de l'étain inorganique, soit de dérivés butylés issus des peintures antisalissures accumulés dans les sédiments au cours du temps. La forme méthylée des dérivés butylés ($\text{Bu}_n\text{SnMe}_{4-n}$; $n=0-3$) est la forme la plus ubiquiste. Les résultats mis en évidence par ces auteurs suggèrent qu'il pourrait exister des phénomènes de diffusion et de volatilisation continus de composés organostanniques dans les environnements estuariens et côtiers dont les sédiments seraient la principale source. Les flux mis en évidence des sédiments vers la colonne d'eau et de la colonne d'eau vers l'atmosphère, sont variables en fonction de la turbidité et des conditions hydrodynamiques du milieu. Dans un système calme comme le port d'Arcachon, les densités de flux de composés volatils des sédiments vers la colonne d'eau varieraient entre 6 et 56 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}$, et les densités de flux de la colonne d'eau vers l'atmosphère seraient en moyenne de 11 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}$. Pour des systèmes plus agités comme l'estuaire de Scheldt, les valeurs sont plus importantes avec des densités de flux des sédiments vers la colonne d'eau, qui varieraient entre 10 et 94 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}$, et des densités de flux de la colonne d'eau vers l'atmosphère, qui seraient en moyenne de 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}$.

Dans les systèmes turbulents, comme l'estuaire de Scheldt, les phénomènes de diffusion des espèces volatiles des sédiments vers la colonne d'eau puis de la colonne d'eau vers l'atmosphère, peuvent représenter des voies importantes de transfert des organétains au sein des différents compartiment de l'environnement marin. Les sédiments apparaissent alors comme la principale source d'apport des organoétains dans la colonne d'eau puis dans l'atmosphère (Amouroux *et al*, déjà cités).

3 Réglementation

Les impacts néfastes imputés au TBT ont conduit à la mise en place de réglementations restrictives dans différents pays dès le début des années 1980. Compte tenu de la dangerosité des produits biocides pour la santé humaine et l'environnement, la réglementation s'articule autour de deux points principaux : la mise sur le marché et l'utilisation en tant que substances dangereuses, et les rejets dans l'environnement avec une interdiction à terme.

3.1 Réglementation nationale

Suite au déclin de la production ostréicole à la fin des années 70, la France a été le premier pays à prendre des mesures restrictives concernant l'emploi des peintures antisalissures à base de TBT. Un arrêté a été promulgué en janvier 1982 suivi d'un décret en septembre de la même année interdisant l'emploi des peintures antisalissures pour les bateaux inférieurs à 25 mètres de long.

3.1.1 Commercialisation et utilisation en tant que substance dangereuse

En droit français, le Code de l'Environnement consacre un chapitre au « contrôle de la mise sur le marché de substances actives biocides et autorisation de mise sur le marché de produits biocides » (article L 522-1 et suivants).

Selon la législation en vigueur, un décret adopté le 26 février 2004 (**décret n°2004-187 portant transposition de la Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides**) autorise la mise sur le marché et l'utilisation des substances actives utilisées dans des produits biocides inscrites sur 3 listes communautaires figurant aux annexes I, IA, IB de la directive 98/8/CE susvisée.

D'autre part, selon le **décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992** relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances et préparations dangereuses et selon l'**arrêté du 2 octobre 1992** relatif aux conditions d'étiquetage des produits antisalissures, la mise sur le marché et l'emploi de peintures antisalissures contenant des composés organostanniques est interdite pour les navires d'une longueur inférieure à 25 mètres et pour les équipements totalement ou partiellement immergés (sauf exception en matière de vente). Ce décret a été modifié pour la dernière fois le 8 septembre 2003 par le décret 2003-879.

3.1.2 Rejets

Dans le cadre des installations classées pour la protection de l'environnement et en application de la directive communautaire 76/464/CEE concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la communauté, l'**arrêté du 2 février 1998** limite les rejets de substances toxiques et très toxiques pour l'environnement aquatique. Les eaux résiduaires urbaines rejetées en milieu naturel doivent respecter des valeurs limites de concentration (en mg.L⁻¹) selon le flux journalier maximal autorisé (en g.j⁻¹). Par exemple, la valeur limite de concentration pour l'étain et ses composés est fixée à 2mg (Sn).L⁻¹ si le rejet est supérieur à 20 g.j⁻¹.

3.2 Réglementation communautaire

3.2.1 Commerce et utilisation

L'emploi de composés organostanniques dans les revêtements antisalissures est réglementé au niveau communautaire par le **Règlement (CE) 782/2003 du Parlement européen et du Conseil du 14 avril 2003 interdisant les composés organostanniques sur les navires**. Il a pour objectif d'interdire ces composés agissant comme biocides sur tous les navires⁵ entrant dans un port communautaire. Ce règlement est entré en vigueur dans toute la Communauté le 10 mai 2003.

A partir du 1^{er} juillet 2003, des composés organostanniques qui agissent comme biocides dans les systèmes antisalissures ne peuvent plus être appliqués sur les navires battant le pavillon d'un Etat membre. A compter du 1^{er} janvier 2008, aucun navire entrant dans un port d'un Etat membre ne pourra être revêtu d'un système antisalissure contenant des composés organostanniques agissant comme biocide ou devra être revêtu d'un enduit formant une barrière empêchant à ces substances de s'échapper du revêtement antisalissure non conforme sous-jacent. De plus, ce règlement impose aux armateurs des exigences supplémentaires ainsi qu'un régime de certifications pour les navires battant pavillon d'un Etat membre.

La mise sur le marché des composés organostanniques est également réglementée par la **Directive 98/8/CE du Parlement et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides**. Cette directive régit l'autorisation (condition d'octroi, annulation ou modification, prescription en matière d'autorisation), la mise sur le marché aux fins d'utilisation de produits biocides dans les Etats membres (elle complète notamment la Directive 88/379/CE sur la

⁵ Il est applicable aux navires battant pavillon d'un Etat membre ou non, aux navires qui entrent dans un port d'un Etat membre, mais qui ne sont pas visés aux conditions précédentes. Il ne s'applique ni aux navires de guerre ou navires de guerre auxiliaires, ni aux autres navires appartenant à un Etat à des fins gouvernementales.

classification, l'emballage et l'étiquetage) et la reconnaissance mutuelle des autorisations à l'intérieur de la Communauté. Elle propose dans son annexe V, une liste de substances actives qui peuvent être utilisées dans les produits biocides, au niveau communautaire. Cette liste classe 23 types de produits en 4 groupes : les désinfectants et produits biocides généraux (Groupe 1), les produits de protection (Groupe 2), les produits antiparasitaires (Groupe 3) et les autres produits biocides (Groupe 4). Compte tenu de leurs propriétés biocides et leurs différents domaines d'application, les composés organostanniques peuvent appartenir à l'un ou l'autre de ces groupes. Les produits antisalissures par exemple, appartiennent au groupe 4 et font partie des produits de type 21.

3.2.2 Rejets

Au niveau communautaire, la **directive n°76/464/CEE du conseil du 4 mai 1976 relative à la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la communauté** (modifiée) harmonise les législations des Etats membres. Elle est applicable aux eaux intérieures de surface, aux eaux de mers territoriales, aux eaux intérieures du littoral et aux eaux souterraines. Pour lutter contre les pollutions, deux listes de substances dangereuses à contrôler sont établies. La pollution causée par les rejets des substances relevant de la liste I doit être éliminée, et la pollution provenant de produits de la liste II doit être réduite. Les organoétains dont le TBT font partie de la liste I.

Cependant cette directive a été abrogée par la « **Directive cadre sur l'eau** » (**Directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau**). La liste I de la directive 76/464/CE qui définissait les substances concernées (liste de 132 substances) est remplacée par une liste de 32 substances prioritaires. Cette liste de 32 substances prioritaires figurent désormais en Annexe X de la (« Directive cadre de l'eau »). Le TBT et ses composés font partie de cette liste en tant que substances dangereuses prioritaires⁶. Les composés du TBT et trois autres substances (chloroalcanes, hexachlorobenzène et hexachlorocyclohexane) ont été identifiées comme représentant un niveau de danger extrêmement élevé, équivalent à celui des polluants organiques persistants (POPs). Ces quatre substances figurent déjà dans des conventions ou protocoles internationaux (Convention AFS de l'OMI, Stratégie OSPAR sur les substances dangereuses, etc.).

⁶ Une substance dangereuse prioritaire, est une substance « *toxique, persistante et bioaccumulable* » ou encore « *considérée, à un degré équivalent, comme sujette à caution* ».

3.2.3 Responsabilité environnementale

La directive n°2004/35/CE du Parlement et du Conseil sur la responsabilité environnementale en ce qui concerne la prévention et la réparation des dommages environnementaux a été adoptée le 21 avril 2004. Cette directive a pour objet d'engager la responsabilité d'un exploitant dont l'activité a causé un dommage environnemental ou une menace imminente d'un tel dommage, et met en œuvre spécifiquement le « principe du pollueur-payeur ». Les exploitants sont en outre incités à adopter des mesures et à développer des pratiques pour minimiser les risques environnementaux. Ainsi, les activités professionnelles comme la fabrication, l'utilisation, le stockage, le traitement, le conditionnement, le rejet dans l'environnement et le transport sur site de produits biocides (Annexe III, paragraphe 7 b) sont directement concernées par cette directive. Les composés organostanniques font partie des produits biocides tels que définis à l'article 2, point 1 de la directive 98/8/CE modifiée. Cette directive vise à identifier clairement les pollueurs et prévoit, à cet effet, deux régimes de responsabilité distincts mais complémentaires :

- le premier s'applique aux exploitants d'installations dangereuses ou potentiellement dangereuses, dont les activités sont énumérées à l'annexe III de la directive. Ce régime prévoit qu'un opérateur peut-être tenu pour responsable même s'il n'a pas commis de faute.
- le second s'applique à toutes les activités professionnelles, y compris celles qui ne relèvent pas de l'annexe III, mais engage la responsabilité d'un exploitant uniquement s'il a commis une faute ou une négligence et s'il a détruit des espèces et des habitats naturels protégés au niveau de l'Union européenne. Les dommages aux ressources en eau et la contamination des sols susceptible de nuire à la santé des personnes, sont également concernés par cette directive.

NB : La pollution atmosphérique, qualifiée de diffuse, n'est pas couverte par la directive, car il serait inopérant et quasiment impossible d'engager la responsabilité de tous ceux qui y contribuent.

Remarque : le droit français ne traite pas de façon spécifique la responsabilité pour les dommages environnementaux. Il leur applique pour l'essentiel les principes généraux de responsabilité civile, à savoir : la responsabilité délictuelle ou quasi-délictuelle des articles 1382 et 1383 du Code Civil), la responsabilité « du fait des choses que l'on a sous sa garde » (article 1384-1 du Code Civil), la responsabilité de droit commun afférent aux « troubles du voisinage » (très souvent nuisance sonores ou olfactives). La transposition de la directive devrait permettre la mise en place d'une nouvelle responsabilité, distincte de la responsabilité civile, pénale ou administrative.

3.3 Réglementation Internationale

3.3.1 La Convention OSPAR

3.3.1.1 *Principaux objectifs et domaine d'action*

La Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, dite **Convention OSPAR**, s'est substituée à la **Convention d'Oslo**⁷ et à la **Convention de Paris**⁸. Elle a été ouverte à la signature à Paris le 22 septembre 1992 et est entrée en vigueur le 25 mars 1998. La convention OSPAR s'applique à l'Atlantique du nord-est et concerne à la fois la pollution d'origine tellurique et la pollution par immersion à partir de navires, d'aéronefs ou d'installations en mer. C'est un instrument dont l'application est régionalisée (Atlantique du nord-est) mais à vocation globale en matière de pollutions (pollutions marines d'origine tellurique et pollution par immersion)⁹. Cette convention s'applique aux eaux intérieures jusqu'à la limite des eaux douces, à la mer territoriale, aux zones sous juridiction de l'Etat côtier et à la haute mer pour l'ensemble de l'Atlantique du nord-est à l'exception de la mer Baltique et de la mer Méditerranée. La Convention a été ratifiée par l'Allemagne, la Belgique, le Danemark, la Finlande, la France, l'Irlande, l'Islande, le Luxembourg, la Norvège, les Pays-Bas, le Portugal, le Royaume-Uni de Grande Bretagne et d'Irlande du Nord, la Suède et la Suisse et approuvée par l'Espagne et l'Union Européenne. Les parties contractantes s'engagent à prendre des dispositions pour réduire, prévenir et supprimer les pollutions en appliquant le principe de précaution.

La Convention OSPAR consiste en une série de dispositions qui sont entre autres :

- la mise en application :
 - du **principe de précaution** selon lequel « *des mesures de prévention doivent être prises lorsqu'il y a des motifs raisonnables de s'inquiéter du fait que des substances ou de l'énergie introduites, directement ou indirectement, dans le milieu marin, puissent entraîner des risques pour la santé de l'homme, nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes marins, porter atteinte aux valeurs d'agrément ou entraver d'autres utilisations légitimes de la mer, même s'il n'y a pas de preuve concluante d'un rapport de causalité entre les apports et les effets* » (art. 1-2-a),

⁷ **Convention d'Oslo** pour la prévention de la pollution marine par les opérations d'immersion effectuées par les navires, d'aéronefs, signée le 15 février 1972 et entrée en vigueur en 1974.

⁸ **Convention de Paris** pour la prévention de la pollution marine d'origine tellurique, signée le 4 juin 1974 et entrée en vigueur en 1978.

⁹ Les pollutions sont définies à l'article 1d) comme « *l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, de substances dangereuses ou d'énergie dans la zone maritime, créant ou susceptibles de créer des risques pour la santé de l'homme, des dommages aux ressources biologiques et aux écosystèmes marins, des atteintes aux valeurs d'agrément ou des entraves aux utilisations légitimes de la mer* »

- du **principe pollueur-payeur** selon lequel « *les frais résultants des mesures de prévention, de réduction de la pollution et de lutte contre celle-ci doivent être supportés par le pollueur* » (art. 2-b)

- des **meilleures techniques disponibles** (BAT) et de la meilleure pratique environnementale (BET), dont les technologies propres

- l'adoption de décisions à caractères juridiquement obligatoires
- la participation d'observateurs, dont les ONG, aux travaux de la Commission
- le droit d'accès à l'information relative à la zone maritime de la convention

Ces différentes dispositions sont définies dans une série d'annexes traitant de domaines particuliers. De plus, des « **Stratégies** » et des « **Lignes Directrices** » orientent les travaux de la commission dans cinq grands secteurs relatifs aux annexes, à savoir, la diversité biologique et les écosystèmes, l'eutrophisation, les substances dangereuses, l'industrie du pétrole et du gaz en offshore et les substances radioactives. Les décisions, recommandation et autres accords, sont décidés lors de réunions ministérielles et des groupes de travail et/ou des comités sont chargés de contrôler, d'approfondir et d'évaluer les données disponibles sur des thèmes particuliers relatifs aux annexes.

3.3.1.2 Les organoétains : préoccupation d'OSPAR

En raison de leur toxicité et de leur ubiquité dans le milieu marin, les organoétains font partie des substances potentiellement préoccupantes telles que définies dans la Stratégie OSPAR des Substances Dangereuses¹⁰. La dernière mise à jour de cette liste date du 13 mai 2003. Les organoétains font également partie de « la liste OSPAR des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires » définie par la même Stratégie. La liste des substances potentiellement préoccupantes comprend des substances sélectionnées en fonction de leurs propriétés intrinsèques de dangerosité (persistance, potentiel de bioaccumulation et toxicité) et la liste des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires comprend des substances qui représentent le plus grand danger en fonction des quantités, de l'acuité des propriétés de dangerosité et/ou de leur présence effective dans le milieu marin.

¹⁰ En ce qui concerne les substances dangereuses, l'objectif principal de la Commission est de prévenir la pollution de la zone maritime en réduisant sans relâche les rejets, émissions et pertes de substances dangereuses (elles que définies en appendice 2 de la Stratégie des Substances Dangereuses), dans le but de parvenir à des teneurs, dans l'environnement marin, qui soient proches des bruits de fond dans le cas des substances présentes à l'état naturel, ou proche de zéro dans des substances de synthèse. L'objectif de la Stratégie est de progresser dans le sens de la cessation, d'ici l'an 2020, des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses susceptibles d'atteindre le milieu marin.

En ce qui concerne les textes applicables, les organoétains font l'objet de deux recommandations :

- La **Recommandation PARCOM 87/1** sur l'utilisation des composés du tributylétain
- La **Recommandation PARCOM 88/1** sur les mesures à prendre visant à réduire les composés organostanniques aboutissant dans le milieu aquatique par le biais des opérations dans les bassins portuaires.

Le TBT fait partie des Critères d'Évaluation Ecotoxicologiques (EAC) (Tableau 9) définis à des fins d'évaluations préliminaires de données issues d'un programme conjoint de surveillance continue (JAMP, Joint Assessment and Monitoring Programme) des contaminants chimiques. Ces critères, définitifs ou provisoires selon les substances considérées, sont simplement utilisés comme référence afin de délimiter des zones préoccupantes et de savoir quelles substances pourraient être considérées comme prioritaires. Ils ne sont pas utilisés comme des standards fixes ou comme des éléments de déclenchement de mesures correctives.

Substances	Eau ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sédiment (mg.Kg^{-1} mat. sèche)	Poisson (mg.Kg^{-1} mat. humide)	Moule (mg.Kg^{-1} mat. sèche)
TBT	10^{-5} – 10^{-4} (f)	10^{-6} – 10^{-5} (p)	n.r.	10^{-3} – 10^{-2} (f)
f = ferme p = provisoire n.r. = pas pertinent pour le programme de surveillance continue actuel				

Tableau 9: Critères d'évaluation écotoxicologique (OSPAR, 1997)

En 2000, la Commission OSPAR a demandé l'élaboration d'un document synthétique sur l'étendue du problème relatif aux composés organostanniques. Ce document intitulé « *OSPAR Background document on Organotin Compounds* » a été finalisé par les Pays-Bas, à partir de deux rapports publiés en 1992 par RIZA et en 1995 par RIKZ. Les actions recommandées dans ce document ont été établies par un groupe de travail OSPAR « *Working group on concentrations, trends and effects of substances in the marine environment (SIME)* » en tenant compte des données disponibles, de l'identification des sources et de la quantification des apports entre 1985 et 1995.

Enfin, différentes recommandations, décisions et autres accords sont applicables dans le cadre de la Convention OSPAR, dans lesquels est abordé directement ou indirectement le problème des organoétains.

3.3.2 L'Organisation Maritime Internationale (OMI)

L'Organisation Maritime Internationale (OMI) a été mise en place à Genève en 1948 sous le nom¹¹ d'« Organisation Maritime Inter-Gouvernemental Consultative » (Inter-Governmental Maritime Consultative Organization, IMCO) et est entrée en vigueur en 1958. Selon l'article 1a¹², la Convention a pour objet d'encourager la coopération entre les différentes nations en matière de réglementations gouvernementales relatives aux activités maritimes internationales et de faciliter l'adoption générale de pratiques standard en matière de sécurité maritime et de contrôle de la pollution maritime à partir des navires.

En ce qui concerne les organoétains, la convention internationale sur le contrôle des produits antisalissures dangereux (convention AFS), adoptée lors d'une conférence diplomatique de l'OMI le 5 octobre 2001, a prévu une interdiction à compter du 1^{er} janvier 2003 en ce qui concerne l'application de revêtements au TBT sur les navires et prévoit l'élimination des revêtements contenant du TBT actif des navires à partir du 1^{er} janvier 2008. Cette convention entrera en vigueur 12 mois après avoir été ratifiée par au moins 25 Etats membres représentant au moins 25% du tonnage de la flotte mondiale de navires de commerce. Considérant qu'il existe aujourd'hui des produits de substitution non polluants, la convention AFS interdit l'utilisation de tous les composés organostanniques nuisibles dans les peintures antisalissures utilisées dans les navires. Si cette interdiction est limitée aux composés organostanniques, la convention préconise d'éviter toute utilisation future éventuelle d'autres substances nuisibles dans les systèmes antisalissure, conformément au principe de précaution.

L'OMI recommande l'interdiction de l'utilisation des peintures antisalissures à base de TBT pour tous les bateaux de manière à ce qu'aucun bateau ne soit protégé par ce type d'antisalissure à compter de 2007.

3.3.3 Autres exemples de législation

Un certain nombre de pays (Royaume-Uni, Canada, USA, Allemagne, Pays-Bas) ont établi des critères de qualité des eaux côtières (EQT, Environmental Quality Target). Ces critères sont compris entre 20 et 1 ng.L⁻¹ de TBT avec notamment 2ng.L⁻¹ en Angleterre et 1 ng.L⁻¹ aux Pays-Bas. Dans ces pays, les rejets des eaux de rinçages, et les rejets des composés abrasifs utilisés dans l'élaboration de peintures

¹¹ Changement de nom en 1982

¹² "to provide machinery for cooperation among Governments in the field of governmental regulation and practices relating to technical matters of all kinds affecting shipping engaged in international trade; to encourage and facilitate the general adoption of the highest practicable standards in matters concerning maritime safety, efficiency of navigation and prevention and control of marine pollution from ships"

antisalissures à base de TBT, sont également réglementés. Les eaux usées des installations portuaires ne sont pas réglementées mais sont également collectées.

Remarque : Ces critères théoriques ont été abandonnés très rapidement car ils étaient non adaptés aux valeurs existant réellement. Compte tenu de la toxicité du TBT, la seule solution efficace serait la suppression de son emploi dans les peintures antisalissures puisque que lorsque des critères environnementaux sont proposés ils ne sont jamais atteints.

4 La problématique des dragages

Les zones portuaires sont de véritables carrefours économiques pour le commerce, l'industrie, la pêche et le tourisme (plaisance). Ces zones sont généralement établies dans des zones littorales de faible profondeur telles que les estuaires, et sont généralement bien protégées des fortes conditions hydrodynamiques (houle, clapot). Ces espaces confinés et calmes sont très favorables au dépôt et à la sédimentation des particules en suspension. Ces apports particuliers au cours du temps provoquent l'exhaussement des fonds et engendre ainsi une entrave à la navigation à la fois dans les chenaux d'accès et à l'intérieur des bassins portuaires. Les opérations de dragages sont alors essentielles non seulement pour maintenir la navigation (dragages d'entretien¹³) mais également pour le développement des infrastructures portuaires. De telles opérations génèrent des volumes importants de sédiments dont la destination finale dépend principalement de leur qualité chimique. La gestion des sédiments sableux, généralement dépourvus de substances toxiques, n'est pas problématique. En revanche, les sédiments fins cohésifs, riches en matière organique et en particules argileuses, sont propices à l'accumulation de polluants tels que les métaux lourds, les organochlorés (PCB), les pesticides, les biocides, les hydrocarbures polyaromatiques (HAP), etc. Il existe donc un risque environnemental associé à ces sédiments dans la mesure où la destination finale (immersion ou dépôt à terre) de ces matériaux contaminés peut entraîner une contamination du milieu naturel via les eaux marines, les eaux superficielles ou les eaux souterraines. La présence de sédiments fins (vases) dans les matériaux dragués auxquels sont associés les polluants rend donc leur réemploi ou leur valorisation problématique. Leur rejet en mer est souvent la solution la plus favorable d'un point de vue économique. Il y a encore une quinzaine d'années, les matériaux étaient rejetés en mer par clapage ou par refoulement hydraulique sans grande précaution vis-à-vis de l'environnement marin. Or, avec la prise de conscience croissante de la nécessité d'une protection environnementale, la législation s'est

¹³ Travaux servant à maintenir ou améliorer les caractéristiques des chenaux d'accès et les cotes de fond des bassins portuaires afin de garantir leur accessibilité dans de bonnes conditions de sécurité (Boutin, 2000).

renforcée à la fois sur le plan national (Loi sur l'eau) et sur le plan international (Convention de Londres, Convention OSPAR, Convention de Barcelone). La réglementation en vigueur, à la fois sur le plan national et sur le plan international, propose aux autorités portuaires des procédures à suivre pour que les opérations de dragage soient moins nuisibles à l'environnement et des solutions alternatives aux rejets en mer. L'immersion étant une pratique économique, elle est généralisée mais réglementée. Au niveau international, les conventions ont émis des recommandations comme les « Lignes directrices pour la gestion des matériaux de dragages » (OSPAR, ref-2004-08) et proposé des solutions pratiques à mettre en œuvre pour un meilleur respect environnemental (Best Environmental Practices, BEP) (ESPO, 1999). Les recommandations de ces conventions sont ensuite transposées dans la législation nationale des parties contractantes. L'entrée en vigueur de la Convention OSPAR en mars 1998 a d'ailleurs encouragé cette politique environnementale en précisant notamment aux parties contractantes de prendre « *toutes les mesures possibles afin de prévenir et de supprimer la pollution ainsi que les mesures nécessaires à la protection de la zone maritime contre les effets préjudiciables des activités humaines, et de manière à sauvegarder la santé de l'homme et à préserver les écosystèmes marins* » (art.2).

4.1 La réglementation internationale

Sur le plan international, les opérations de dragages et le devenir des matériaux dragués font chacun l'objet de réglementations. Une grande partie de la réglementation relative aux opérations de dragages est basée sur l'immersion qui est une des solutions pour la destination finale des matériaux dragués. L'immersion peut-être définie comme le déversement délibéré dans la mer de substances ou de matériaux, à partir (ou au moyen) de navires, aéronefs, engins flottants, plates-formes fixes ou flottantes ou autre ouvrage placés en mer (Alzieu *et al*, 1999). Deux conventions majeures réglementent l'immersion :

- sur le plan mondial, la **Convention de Londres** du 29 décembre 1972 sur la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion des déchets,
- sur le plan régional, la **Convention d'OSLO** du 15 février 1972 pour la prévention de la pollution des mers par les opérations d'immersion et la Convention de **Paris** pour la prévention de la pollution marine d'origine tellurique, signée le 4 juin 1974 et entrée en vigueur en 1978. Ces deux conventions ont ensuite été substituées par la **Convention OSPAR** pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-Est, signée à Paris le 22 septembre 1992 et entrée en vigueur depuis le 25 mars 1998.

Ces conventions n'interdisent pas l'immersion des déblais de dragages mais préconisent une approche de précaution en la matière. Par ailleurs, ont été adoptées dans le cadre des deux conventions susvisées :

- « **les lignes directrices sur la gestion des matériaux de dragage** » actualisées depuis août 2004 (ref.2004-08) dans le cadre de la convention OSPAR (ces lignes directrices avaient été initialement adoptées en mars 1986, dans le cadre de la Convention d'Oslo, et complétées par les « lignes directrices sur les dosages à effectuer sur les matériaux de dragage et les sédiments marins dans le cadre du programme conjoint de contrôle et de surveillance continu »). Initialement conçues pour que la gestion des activités de dragage s'effectue dans des conditions telles que la pollution de la zone maritime soit empêchée, ces lignes directrices définissent notamment les conditions dans lesquelles doivent s'effectuer les prélèvements d'échantillons et leurs analyses (caractérisations physique, chimique et biologique).
- Le « **cadre pour l'évaluation des déblais de dragage** » adopté le 8 décembre 1995 (Résolution LC. 52 (18)) dans le cadre de la Convention de Londres et qui se substitue à la Résolution LDC 3 (10) sur les « directives relatives à l'application des annexes aux rejets des déblais de dragage » adoptée en 1986. Ce cadre définit les éléments pratiques de base devant être pris en compte pour déterminer les conditions dans lesquelles des déblais de dragage pourraient être ou non déposés en mer. Les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des déblais de dragage sont ainsi considérées, les modes de valorisation, éventuels existants, les critères d'ordres écologiques, économiques ou pratiques liés au choix du site d'immersion ainsi que les conséquences probables de telles opérations sur le milieu.

Chaque convention définit également les substances autorisées à l'immersion, et dans ce contexte s'ajoutent les substances inscrites à l'annexe I du protocole immersion de la convention de Barcelone de 1976 pour la protection de la mer méditerranée contre la pollution.

4.2 Réglementation nationale

La France dont le patrimoine maritime s'étend sur un littoral de plus de 3000 Km a transposé les différents textes internationaux et européens, en droit national. Elle s'est dotée de lois accompagnées de décrets d'application afin de limiter les dégradations du milieu marin par les activités humaines. La réglementation nationale relative aux opérations de dragages et aux rejets afférents est basée sur l'évaluation de la qualité des sédiments et sur les procédures administratives à respecter pour la réalisation de ces travaux. Les opérations de dragages des sédiments ainsi que leur devenir (immersion, dépôt à terre) sont soumis à des autorisations préfectorales, basées sur des dispositions

réglementaires adoptées au plan international dans le cadre des conventions sus-visées et de la loi française. La réglementation française en vigueur a été mise à jour depuis juin 2000 et repose sur quatre textes législatifs qui sont :

1- L'« **arrêté du 14 juin 2000** » relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents dans le milieu naturel ou portuaire ». Ce texte inspiré des lignes directrices OSPAR, définit un référentiel de qualité qui fixe les seuils de contamination permettant d'apprécier l'incidence des opérations de dragage sur le milieu. Ces seuils appelés « **niveaux Géode** » du nom du groupe de travail GEODE¹⁴ (Groupe d'Etude et d'Observations des Dragages et de l'Environnement) concernent les éléments traces métalliques (Tableau 10) et les polychlorobiphényles (PCB) (Tableau 11).

Éléments traces	Niveau N1	Niveau N2
Arsenic	25	50
Cadmium	1,2	2,4
Chrome	90	180
Cuivre	45	90
Mercure	0,4	0,8
Nickel	37	74
Plomb	100	200
Zinc	276	552

Tableau 10: Niveaux Géode relatifs aux éléments traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm).

Éléments traces	Niveau N1	Niveau N2
PCB totaux	0,5	1
PCB congénère 28	0,025	0,05
PCB congénère 52	0,025	0,05
PCB congénère 101	0,050	0,1
PCB congénère 118	0,025	0,05
PCB congénère 138	0,050	0,10
PCB congénère 153	0,050	0,10
PCB congénère 180	0,025	0,05

Tableau 11: Niveaux Géode relatifs aux composés traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm).

Les niveaux de références N1 et N2 sont des valeurs guides qui permettent d'une part de caractériser la qualité chimique des matériaux à draguer, et d'autre part, de définir la marche à suivre en terme

¹⁴ Le groupe de travail GEODE a été mis en place à la fin de l'année 1998 par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE – Direction de l'Eau). Il est composé de la direction du Transport Maritime, des Ports et du Littoral (DTMPL), du Centre d'Etudes Techniques Maritimes et Fluviales (CETMEF), du Groupement d'Intérêt Economique Dragage-Ports, des représentants des Cellules de Qualité des Eaux Littorales (CQEL) et d'experts scientifiques. Il est présidé par le Directeur de l'Aménagement et de l'Environnement du port autonome de Nantes – Saint -Nazaire.

d'étude et de solutions techniques en fonction de la concentration en métaux lourds et PCB au sein de ces mêmes matériaux. Ces deux seuils correspondent à des niveaux potentiels d'impact croissant sur le milieu, ainsi :

- **le niveau 1 (N1)** est le niveau au-dessous duquel l'immersion est autorisée sans autre étude que la caractérisation des sédiments. En effet, l'impact potentiel est jugé neutre ou négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental.
- **le niveau 2 (N2)** est le niveau au-dessus duquel l'immersion est susceptible d'être interdite sous réserve que cette immersion soit la moins dommageable possible pour l'environnement. En effet, les valeurs de ce niveau laissent présager un impact potentiellement négatif de l'opération projetée. Une étude spécifique doit être réalisée sur la sensibilité du milieu par rapport aux substances concernées avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment et une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu.
- **entre les niveaux N1 et N2**, une étude plus approfondie peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau N1.

Ce référentiel doit permettre d'une part d'harmoniser les interventions des services chargés du contrôle de la qualité de l'eau, et d'autre part, de fournir des éléments de référence clairs permettant aux maîtres d'ouvrage d'optimiser leurs projets, notamment leurs opérations de dragage.

2- La « **Circulaire n°2000-62 du 14 juin 2000** relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par l'arrêté interministériel ». Cette circulaire qui s'adresse aux services de l'Etat et aux gestionnaires de ports, précise les conditions d'utilisations du référentiel de qualité défini par l'arrêté du 14 juin 2000.

Elle expose également les modalités de diagnostic de la qualité des sédiments marins et estuariens destinés à être dragués en tenant compte des recommandations des conventions internationales. Ce diagnostic de qualité est basé sur la caractérisation des sédiments destinés à être dragués. En fonction des résultats obtenus, la circulaire précise quels sont les principes et les moyens selon lesquels ce diagnostic doit être ou non approfondi. Enfin, la circulaire comporte une annexe sur les instructions techniques portant sur le prélèvement et l'analyse des déblais de dragages qui abroge la directive du 24 mars 1988. Cette annexe technique précise notamment les modalités d'échantillonnage (nombre d'échantillons, méthodes de prélèvements, conditionnement et transport des échantillons) en fonction des volumes à draguer et des particularités géographiques de la zone portuaire (zone à échanges libres, zone confinée, ou ports de plaisance). Elle précise également les modalités analytiques en terme de propriétés physiques (granulométrie, densité, matières organiques, etc.), de propriétés chimiques

(substances polluantes telles que les métaux lourds, les PCB, le TBT et ses produits de dégradation, les HAP, les pesticides organochlorés, etc. ; les nutriments et la microbiologie). Une caractérisation biologique peut-être nécessaire dans certains cas de dépassement du niveau N2 devant permettre l'évaluation de la toxicité et du potentiel de bio-accumulation des polluants.

3- Le « **décret n°2001-189 du 23 février 2001** modifiant le décret n°93-742 du 29 mars 1993 relatif aux procédures d'autorisation et de déclaration prévues par l'article 10 de la loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau et modifiant le décret n°93-743 du 29 mars 1993 relatif à la nomenclature des opérations soumises à ces procédures ». Du point de vue de l'immersion, ce texte stipule que les permis d'immersion de déblais de dragage délivrés avant son entrée en vigueur valent autorisations délivrées en application de l'article 10 de la loi sur l'eau du 3 janvier 1992. En ce qui concerne la qualité des sédiments dragués, ce texte précise que les niveaux de référence à prendre en compte sont ceux du référentiel de qualité défini dans l'arrêté du 14 juin 2000. De plus, lors de l'examen d'un ensemble de résultats d'analyse d'échantillons de sédiments, la teneur à prendre en compte est la teneur maximale. Des dépassements des niveaux géodes peuvent être autorisés selon le nombre d'échantillons analysés et sous réserve que les teneurs mesurées sur les échantillons en dépassement n'atteignent pas 1,5 fois les niveaux de référence considérés, soient:

- 1 dépassement pour 6 échantillons analysés
- 2 dépassements pour 15 échantillons analysés
- 3 dépassements pour 30 échantillons analysés
- 1 dépassement par tranche de 10 échantillons supplémentaires analysés

Par ailleurs, ce décret réforme le titre « Mer » de la nomenclature « Eau » en créant une rubrique spécifique 3.4.0 relative aux dragages et aux rejets afférents. Cette rubrique traite de tous les dragages (d'entretien ou de travaux neufs) et de la totalité de l'opération de dragage y compris le rejet afférent. De plus, elle précise les conditions de ces opérations qui nécessitent une déclaration ou une autorisation. Pour les dragages périodiques d'entretien et les rejets afférents, l'autorisation est valable pour une durée qui ne peut être supérieure à 10 ans.

L'incidence des opérations de dragage et des rejets afférents est caractérisée par 3 critères (Tableau 12) :

- la qualité du milieu dragué traduite en terme de niveau de contamination
- l'importance du dragage en terme de volume à extraire sur une période de 12 mois
- la situation par rapport aux zones conchylicoles ou de cultures marines

	Bonne qualité N<N1 pour tous les éléments		Qualité intermédiaire N1<N<N2 pour l'un au moins des éléments		Mauvaise qualité N>N2 pour l'un au moins des éléments	
V < 5000 m ³	1					
5000 m ³ ≤ V ≤ 50 000 m ³			2			
50 000 m ³ ≤ V ≤ 500 000 m ³						
V ≥ 500 000 m ³						

	Déclaration	1: Pas de procédure si la zone de rejet est à 1 km ou plus d'une zone conchylicole ou de cultures marines 2: Déclaration si la zone de rejet est à 1 km ou plus d'une zone conchylicole ou de cultures marines
	Autorisation	

Tableau 12: Procédures relatives aux dragages et aux rejets afférents

Les demandes d'autorisation ou de déclaration prévues par l'article 10 de la loi sur l'eau sont définies par le décret n°93-742 du 29 mars 1993 pris pour application de la loi n°76-599 du 7 juillet 1976 relative à la prévention et à la répression de la pollution marine par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs et à la lutte contre la pollution marine accidentelle. Ces demandes doivent comporter un document d'incidence. La demande d'autorisation est soumise à enquête publique. A l'issue de la procédure administrative, après avis du Conseil Départemental d'Hygiène, le préfet statue sur la demande d'autorisation ou de déclaration par arrêté préfectoral.

4- L'« **arrêté du 23 février 2001** fixant les prescriptions générales applicables aux travaux de dragage et rejets y afférent soumis à déclaration en application de l'article 10 de la loi n°92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau et relevant de la rubrique 3.4.0 (2°, a, II – 2°, b, II et 3°, b) de la nomenclature annexée au décret n°93-743 du 29 mars 1993, modifié ». Cet arrêté « *vise les travaux de dragage et/ou les rejets afférents effectués en milieu marin ou estuarien jusqu'au front de salinité mentionné à la rubrique 3.4.0 (2°, a, II – 2°, b, II et 3°, b) ».*

Cet arrêté mentionne que le déclarant doit respecter sous certaines conditions les engagements et les valeurs annoncées dans le dossier de déclaration et ne doit en aucun cas dépasser les seuils de déclaration et d'autorisation des autres rubriques de la nomenclature annexées au décret n°93-743 du 29 mars 1993, modifié.

En ce qui concerne **les conditions d'implantation**, la zone de rejet doit être suffisamment éloignée des espèces protégées et de leurs habitats pour ne pas entraîner de dégradation durable, et doit également tenir compte de la proximité des différents usages du milieu aquatique, notamment de la baignade, des activités conchylicoles, des cultures marines, de la pêche et de la navigation (art. 4). Le

système de dragage et de rejet afférent doit être exploité de manière à minimiser l'impact des opérations (quantités de matériaux dragués, limitation de la dispersion). Le rejet ne doit pas être susceptible d'altérer notablement les eaux nécessaires aux usages tels que baignade, conchyliculture ou cultures marines, notamment lors des périodes habituelles de commercialisation des produits de la mer ou des périodes de baignade.

Pour ce qui est de la **réalisation et de l'exploitation**, le déclarant doit établir un plan de dragage pouvant être modulé dans le temps et dans l'espace en fonction des conditions hydrodynamiques, hydrauliques ou météorologiques, en fonction de la nature et de l'ampleur des activités de navigation, de pêche et d'agrément, et en fonction de la sensibilité de l'écosystème et des risques de perturbation de son fonctionnement. Le déclarant doit également préciser les mesures adoptées pour limiter l'impact de l'opération sur le milieu mais également les mesures préventives pouvant être mises en œuvre afin de réduire ou supprimer les sources de pollution.

Enfin, en terme de **suivi des aménagements et de leurs effets sur le milieu**, le déclarant doit s'assurer de la facilité d'accès des aménagements aux agents chargés du contrôle du bon déroulement des opérations. Le déclarant doit s'assurer de la qualité des eaux proches du champ de rejet en procédant à un suivi régulier des aménagements opérés. Il doit également procéder à des prélèvements et à l'analyse d'un certain nombre d'échantillons correspondant aux caractéristiques du dragage à effectuer. Enfin, il doit prendre toutes les mesures préventives afférentes au dragage et permettre au service de police de l'eau de constater le respect de toutes les prescriptions requises en matière de dragage.

4.3 La gestion des activités de dragage

La gestion des matériaux dragués s'appuie sur la qualité des sédiments, plus particulièrement d'un point de vue chimique (détermination de la charge polluante). En fonction de la qualité des sédiments, différentes filières d'élimination sont envisagées afin de garantir la qualité optimale du milieu et de limiter les impacts (Figure 14).

Cependant, il n'existe pas de technologie universelle et chaque intervention depuis l'extraction des sédiments jusqu'au choix de la filière d'élimination doit être traitée au cas par cas. De plus, outre l'aspect environnemental, les aspects techniques et financiers doivent être dûment étudiés afin que la mise en œuvre des filières sélectionnées soit réalisable. Les conventions internationales ont d'ailleurs défini des lignes directrices pour la gestion des matériaux de dragage (OSPAR, 2004-8) et proposé les meilleures pratiques environnementales (BEP, Best Environmental Practice) afin de préserver le milieu et de limiter les impacts causés par l'immersion (réduction des quantités immergées, amélioration de la qualité des sédiments par des mesures préventives, etc.).

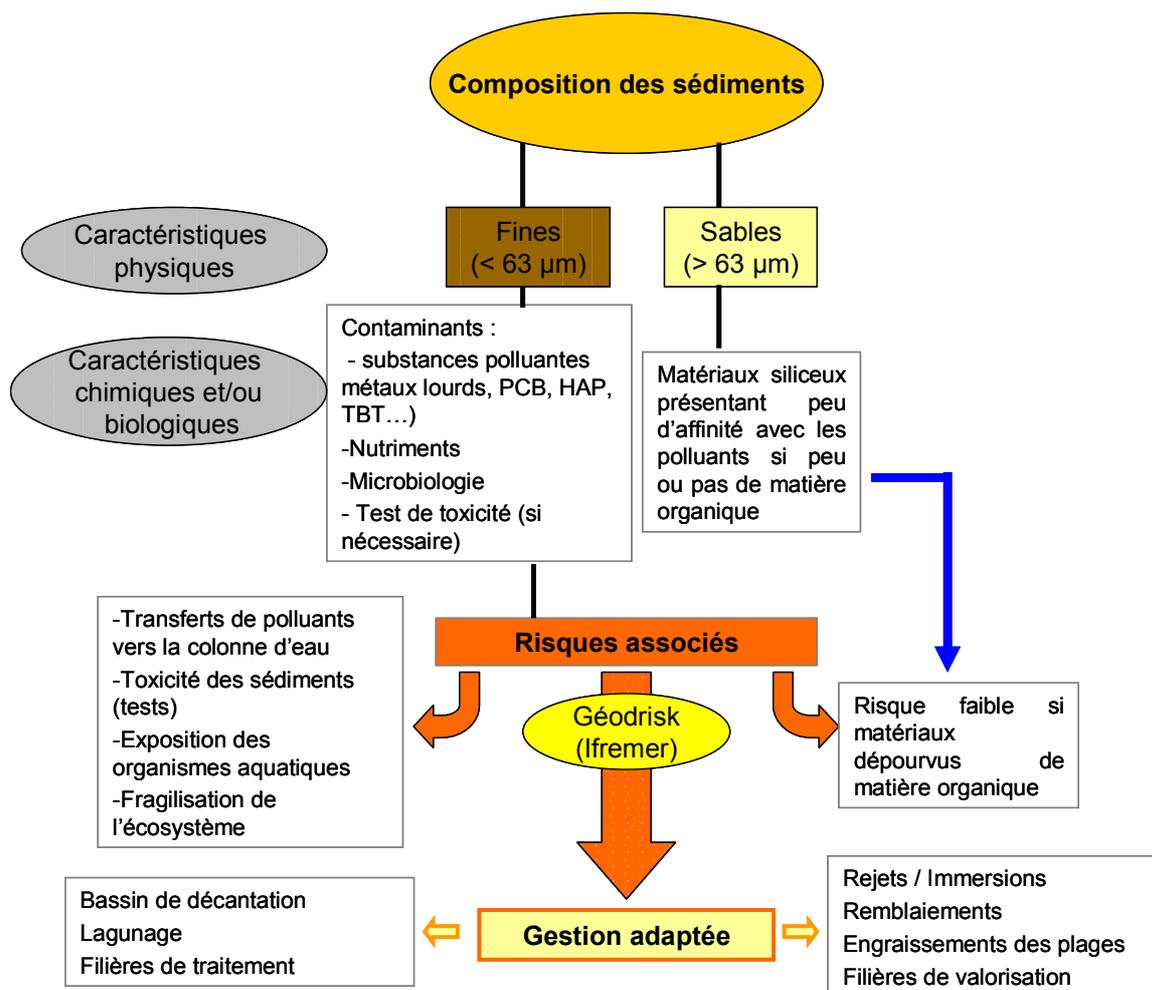


Figure 14: Synoptique de gestion des activités de dragages

Une gestion adaptée passe par une meilleure connaissance des caractéristiques des sédiments et de leurs impacts directs sur la qualité des eaux littorales. Dans la plupart des cas, les sédiments ont absorbé les contaminants et les rediffusent de manière passive vers le milieu. Le cas particulier du TBT est un parfait exemple. En effet, bien que son utilisation soit réglementée depuis de nombreuses années en ce qui concerne son application sur les carènes des bateaux, les niveaux de TBT dissous ne baissent pas vraiment au dessous de l'EQT (Environmental Quality Target) le plus souvent recommandé (< 2 ng.l⁻¹ en base Sn) en Europe.

Les opérations de dragage suscitent de vives polémiques car elles peuvent être synonymes de pollution pour les utilisateurs des milieux concernés. Sur le Bassin d'Arcachon, ces opérations inquiètent notamment les ostréiculteurs dont l'activité économique est fondée sur la bonne qualité des eaux. Les gestionnaires et principaux décideurs doivent donc être en mesure d'assurer une gestion adaptée en matière de protection des zones côtières et permettre un développement durable associant la protection du milieu et la pérennité des activités humaines sur le Bassin d'Arcachon.

4.4 Devenir des matériaux dragués

Le devenir des sédiments dragués dépend de la qualité chimique des sédiments et du risque qu'ils représentent pour le milieu récepteur. Si la qualité des sédiments le permet, ils sont restitués au milieu naturel (par surverse ou par immersion) ou valorisés (épandage agricole, matériaux de construction, remblais, etc.). Dans le cas contraire, ils sont stockés à terre (bassins de décantation, confinement, etc.) ou subissent des traitements spécifiques appropriés de dépollution en fonction de leur niveau et du type de contamination (Figure 15).

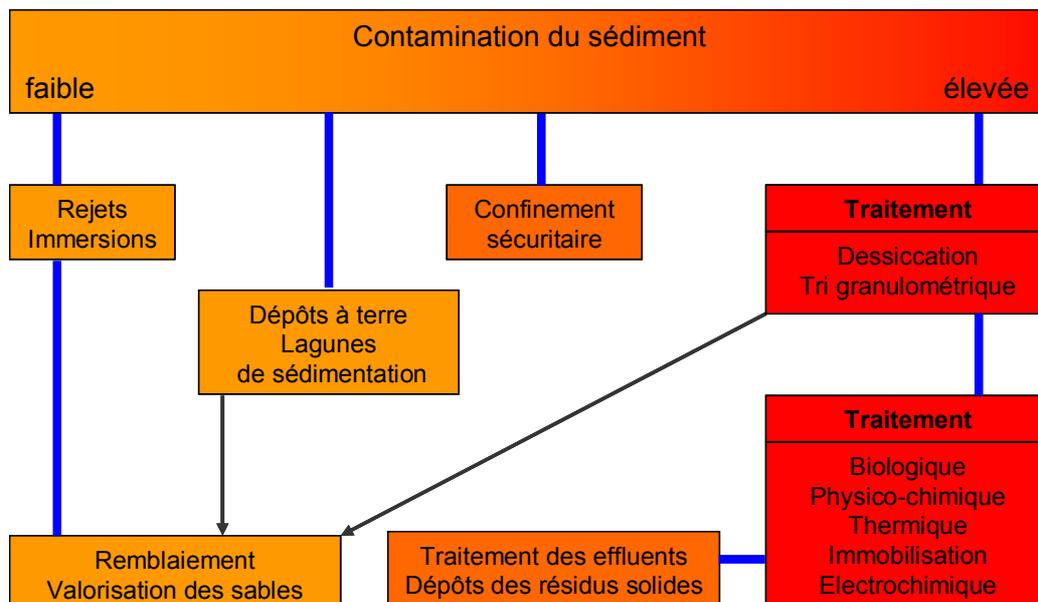


Figure 15: Devenir des matériaux dragués en fonction de leur degré de contamination (Alzieu, 1999)

Le devenir des vases portuaires contaminées par divers polluants et les enjeux environnementaux qui dépendent de leur devenir, ont incité bon nombre de pays à faire des efforts afin d'optimiser la gestion des matériaux de dragage. Le projet « TBT Clean » porté par le port d'Anvers et subventionné en partie par la communauté européenne via le programme Environmental-Life, illustre bien cette volonté de mettre en place des procédures permettant une approche intégrée des problèmes de gestion des sédiments portuaires contaminés (cf. site WEB <http://www.portofantwerp.be/tbtclean/>).

D'une manière générale, la grande majorité des opérations de dragage effectuées sur le littoral français opte pour l'immersion des matériaux dragués car elle est de loin la plus économique et la plus appropriée dans la mesure où elle est considérée comme la solution la moins dommageable pour le milieu récepteur et la plus adaptée du point de vue technique, économique et environnemental.

4.5 Impacts et risques environnementaux

4.5.1 Les impacts

Les sédiments non contaminés sont facilement réutilisés et valorisés notamment dans l'enrichissement des plages, comme remblais ou encore comme matériaux de construction. En revanche, le dragage de sédiments contaminés est problématique en raison des impacts qu'ils sont susceptibles d'engendrer sur la qualité de l'eau et sur les organismes vivants. Ces impacts peuvent être d'origines physiques, chimiques et/ou biologiques.

- ✓ Les impacts physiques se traduisent par :
 - un accroissement de la turbidité qui est le phénomène le plus visible au voisinage de la drague ou du site d'immersion. Cette intensification pouvant aboutir à la formation d'un nuage turbide est un phénomène temporaire et plutôt localisé sur la zone de rejet.
 - une modification de la topographie du fond et de l'hydrodynamisme
 - une modification des caractéristiques sédimentaires

- ✓ Les impacts chimiques entraînent le déplacement des équilibres chimiques et par conséquent :
 - une modification de la composition chimique de la colonne d'eau avec une augmentation des MES, des apports de contaminants et d'éléments nutritifs (ammonium, phosphore, azote), une diminution de la teneur en oxygène dissous, etc.
 - une modification de la composition chimique des sédiments. Lorsqu'ils sont immergés, les sédiments portuaires passent de l'état anoxique, favorable à la fixation des polluants, à l'état oxic qui favorise la libération des polluants (oxydation des sulfures, réduction du potentiel d'adsorption des sédiments).

- ✓ Les impacts biologiques peuvent provoquer :
 - une perturbation voire une destruction de l'habitat des espèces benthiques (destruction des zones de fraie, ensevelissement des espèces vivant sur le fond, etc.)
 - une modification du milieu aquatique, notamment par les MES
 - une exposition des organismes à des substances polluantes voire toxiques. En effet, les contaminants métalliques et leurs formes chimiques associées sont libérés dans le milieu et deviennent biodisponibles. Selon Alzieu *et al* (2003), les impacts biologiques sont difficiles à prévoir du fait des connaissances limitées sur la biodisponibilité des contaminants associés aux matériaux dragués et l'évolution des populations benthiques concernées.

D'une manière générale, les opérations de dragage provoquent la remise en suspension de contaminants qui passent de l'état particulaire à l'état dissous via différents processus physico-chimiques et/ou biologiques. Les sédiments portuaires sont en grande partie anoxiques. Par conséquent, leur remise en suspension va favoriser un phénomène majeur qui est l'oxydation. Ce phénomène entraîne la libération des sulfures et simultanément la solubilisation des métaux qui deviennent alors biodisponibles. Ces apports de contaminants sont localisés à la fois sur le lieu de prélèvement et sur le lieu de rejet. Dans le cas où les sédiments sont déposés à terre en bassins de décantation, ces apports se font surtout par l'intermédiaire des lixiviats.

4.5.2 Risques liés aux dragages

Selon Alzieu, le risque est défini comme le résultat de l'exposition à un danger identifié. La caractérisation du risque passe par des étapes successives (Figure 16) qui permettent d'aboutir à une gestion adaptée permettant de réduire le risque ou de le rendre acceptable.

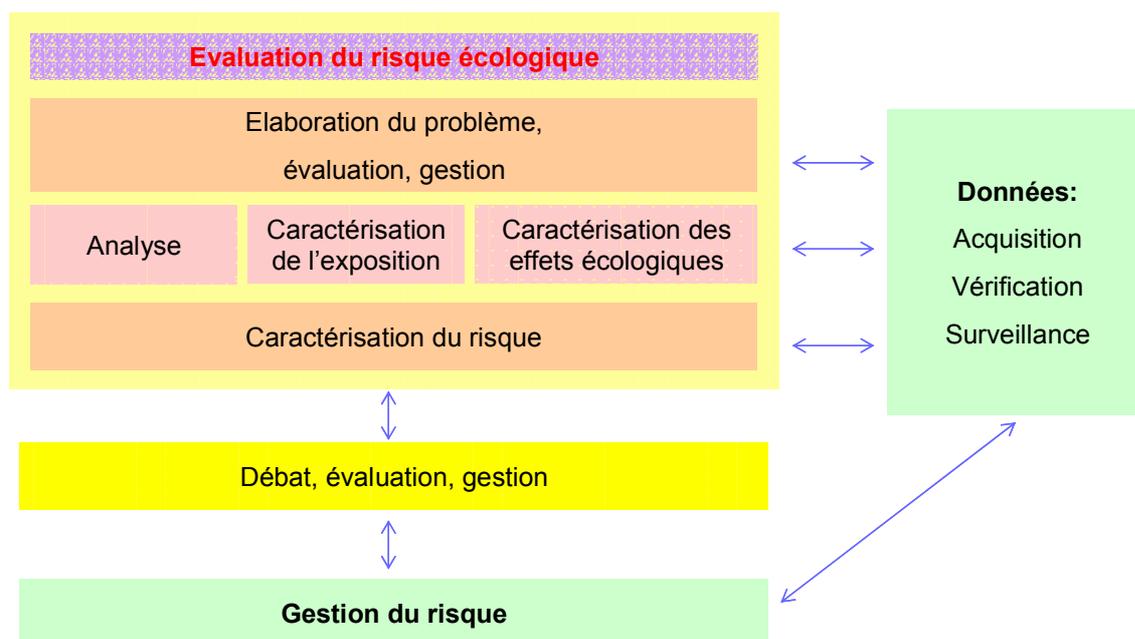


Figure 16: Schéma général de l'analyse du risque (Alzieu, 1999)

L'appréciation des risques environnementaux encourus est généralement basée sur la qualité chimique des sédiments par rapport aux contaminants qu'ils contiennent, et sur l'évaluation de la toxicité de ces contaminants via des tests de laboratoires. Dans ce contexte, les niveaux N1 et N2 définis par le groupe Geode sont des seuils d'alerte permettant une première évaluation du risque potentiel. Cette évaluation constitue une aide à la décision en matière de gestion des sédiments contaminés (Alzieu, 1999). La démarche Géode consiste à prendre successivement en considération les critères suivants :

- le danger potentiel de chaque contaminant
- la toxicité mesurée du sédiment
- la potentialité de transfert des contaminants à partir de la zone de dépôt
- la sensibilité de l'écosystème récepteur.

C'est en tenant compte de ces critères que le logiciel Géodrisk permet de calculer un score de risque d'après les résultats d'analyses obtenus lors de la caractérisation des sédiments portuaires devant être dragués. Ce logiciel est applicable à tous les sédiments dont au moins un des contaminants dépasse le niveau N1 et permet de différencier les sédiments à draguer selon leur niveau de contamination et leur toxicité potentielle et mesurée (Alzieu *et al*, 2003). Ce logiciel constitue un véritable outil d'aide à la décision qui permet à l'opérateur, d'après le score de risque obtenu, de suivre une démarche figurée par un arbre de décision (Figure 17).

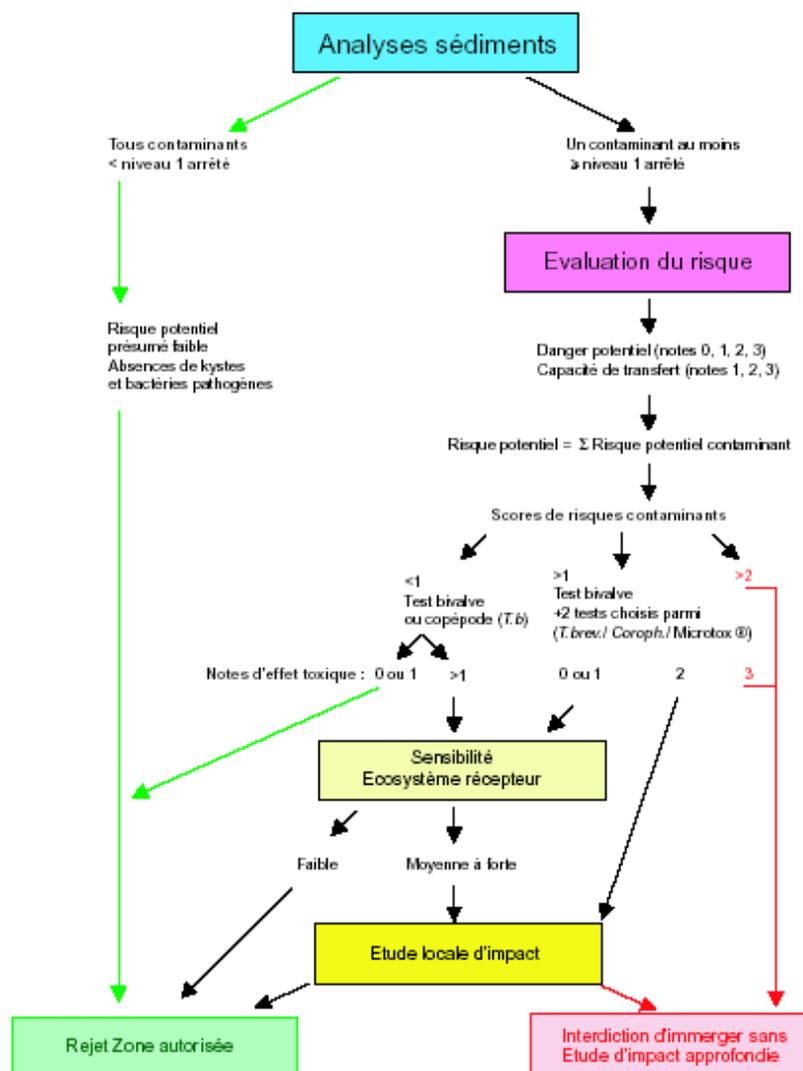


Figure 17: Arbre de décision (logiciel Géodrisk, IFREMER)

Chapitre 2: Moyens techniques mis en oeuvre

Cette seconde partie présente le site d'étude et les moyens techniques et analytiques mis en oeuvre au cours de ces travaux. Pour réaliser le bilan de la qualité des sédiments du Bassin d'Arcachon, des sédiments ont été prélevés en surface et en profondeur par carottage. Les sites de prélèvements ont été choisis en accord direct avec le SIBA au niveau de la zone intra-bassin et dans des zones portuaires. Les sites choisis en priorité correspondent à des sites étudiés au début des années 1990 par Sarradin, lors de sa thèse, mise en place dans le cadre d'une collaboration entre le SIBA et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Afin de mieux comprendre le contexte de l'étude, la première partie de ce chapitre présente le Bassin d'Arcachon du point de vue de ses caractéristiques géographiques, dynamiques, hydrodynamiques et sédimentaires. La seconde partie de ce chapitre présente d'une part les moyens techniques mis en oeuvre pour réaliser les prélèvements et, d'autre part, les protocoles opératoires appliqués pour la préparation et la caractérisation géochimique et sédimentaire des échantillons. La technique d'évaluation géochronologique par le ^{210}Pb est également détaillée. La troisième partie de ce chapitre présente le protocole analytique utilisé pour l'analyse de la spéciation des organoétains. Les différentes étapes analytiques ainsi que le choix de la technique utilisée sont précisés. Une charte qualité est également définie afin de démontrer la validité de la méthode.

1 Présentation du site d'étude : Le Bassin d'Arcachon

1.1 Cadre géographique

Le Bassin d'Arcachon est situé sur la côte Atlantique française par $44^{\circ}40'$ de latitude nord et $1^{\circ}10'$ de longitude ouest (Figure 1). C'est une lagune¹⁵ semi fermée de forme triangulaire dont les longueurs de côtes approximatives sont 18 km à l'ouest, 19 km à l'est et 20 km au sud. Sa superficie est de 155 km² (bassin interne) dont 115 km² sont principalement constitués par des bancs de sable et de vase découverts à marée basse. Le Bassin d'Arcachon communique avec l'océan par un système de passes limité au nord par la pointe de Cap Ferret et au sud par la Dune du Pila. Il est bordé au sud et à l'est par la forêt des Landes et à l'ouest par un cordon littoral.



Figure 18: Le Bassin d'Arcachon (Source : Ifremer)

¹⁵ Lagune : les lagunes côtières sont des plans d'eau de faible profondeur installés dans des zones en dépression au-dessous du niveau des basses mers. Elles ont une communication éphémère ou permanente avec la mer (passes) mais sont protégées de celles-ci par un type quelconque de barrière (Carruesco, 1989).

Le Bassin d'Arcachon est un écosystème très riche qui présente la particularité d'être colonisé par le plus grand herbier à zostères d'Europe (Auby et Labourg, 1996). Cet herbier est constitué en grande partie par des zostères naines (*Zostera noltii*) en domaine intertidal sur 70 km² environ, et par des grandes zostères (*Z. marina*) qui colonisent les talus de certains chenaux sur environ 4,3 km². Cet herbier confère au Bassin d'Arcachon une très grande richesse floristique et faunistique protégée par de nombreuses réglementations. Ainsi, le Bassin d'Arcachon est une Zone Naturelle d'Intérêt Faunistique et Floristique (ZNIEFF) de type II¹⁶. Il est également protégé par l'article R.146-1 de la Loi littorale qui stipule que « *sont préservés (...) les milieux abritant des concentrations naturelles d'espèces animales ou végétales telles que les herbiers, frayères, les nourriceries (...).* ». Différents types de milieux naturels y sont représentés tels que des îles (Ile aux oiseaux, le Banc d'Arguin), des prés-salés, des zones humides (véritables niches écologiques) et les plus hauts reliefs dunaires de la côte Aquitaine (la Dune du Pila). Les atouts naturels de ce site ont contribué à son développement économique principalement basé sur le tourisme et sur les ressources halieutiques et ostréicoles. Le Bassin d'Arcachon est le premier site producteur de naissain en Europe (avec des exportations importantes en Bretagne et en Méditerranée) et le troisième bassin conchylicole français (environ 70 % de l'activité nationale avec plus de 900 hectares exploités).

1.2 Principales caractéristiques du milieu

1.2.1 Morphologie

Le Bassin d'Arcachon est le résultat de l'évolution de l'estuaire de la Leyre (ancien fleuve côtier) suite au développement vers le sud de la flèche sableuse du Cap-Ferret (Castaing et Romana, 1999). Protégé de la houle par ce cordon littoral, le bassin peu profond est asséché aux trois quarts de sa superficie à marée basse. D'un point de vue géomorphologique, cinq zones délimitent la lagune d'Arcachon proprement dite : à l'ouest la côte girondine et l'océan Atlantique, au sud-ouest les passes intérieures et extérieures associées respectivement au delta interne et au delta externe de marées, au centre le bassin intérieur et au sud-est le delta de la Leyre. La lagune est marquée par deux composantes morphologiques (Carruesco, 1989) (Figure 19) :

- **Les chenaux** : ils occupent une superficie totale de 41 km² et sont composés de chenaux principaux dont la profondeur n'excède pas 20 m et d'« esteys » (petits chenaux)

¹⁶ ZNIEF de type 2 : Grand ensembles naturels riches et peu modifiés, qui forment des unités de fonctionnement écologiques et qui offrent des potentialités biologiques importantes.

- **La zone intertidale** : elle représente 2/3 de la superficie du bassin et est constituée par des prés salés ou « shorres », immergés uniquement lors de vives eaux et de « crassats », ou « sliques », immergés à chaque marée. Les « shorres » se situent surtout sur la périphérie interne et sur les bordures de l'île aux Oiseaux. Ils sont principalement colonisés par des plantes halophiles. Les crassats caractérisés par un substrat vaseux occupent une grande partie de la zone intertidale. Ils sont colonisés par les herbiers de zostères (Carruesco, 1989).

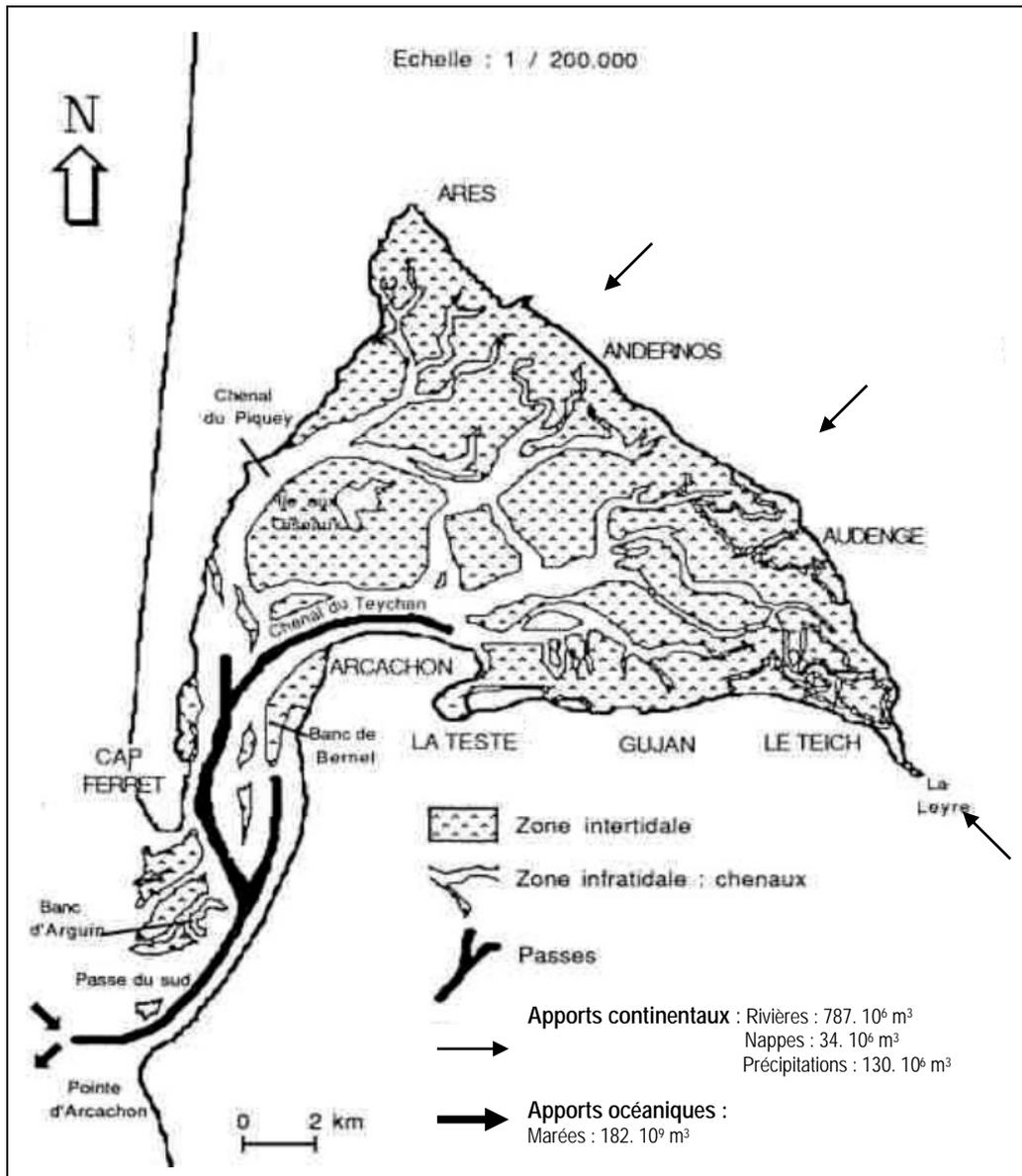


Figure 19: Caractéristiques morphologiques du Bassin d'Arcachon (Carruesco, 1989 et Ulanga, 1992 modifié)

1.2.2 Le climat

Le Bassin d’Arcachon bénéficie d’un climat tempéré de type océanique (doux et humide) qui se distingue par la présence de microclimats associés aux caractéristiques physiques du Bassin :

- **sur la côte ouest**, un microclimat est de type littoral, chaud et ensoleillé les matinées,
- **sur la côte est**, un microclimat de type marin-forestier, ensoleillé toute la journée mais soumis aux vents d’ouest,
- **au niveau d’Arcachon** : un microclimat de type forestier, chaud et soumis aux vents, avec des contrastes importants de vents violents sur la côte et de calmes dans la ville intérieure.

Les principales caractéristiques climatiques sont rappelées dans le Tableau 13.

Vents	<p>Vents dominants de secteur Ouest, avec deux tendances saisonnières :</p> <ul style="list-style-type: none"> - automnale-hivernale (d’octobre à mars) avec de façon équilibrée des vents de secteur nord à sud et une dominance des vents forts de secteur WNW à SW - printanière-estivale (d’avril à septembre) avec des vents de secteur nord et une dominance des vents forts de secteur NW <p>Du point de vue des intensités :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 92 % des vents sont une intensité inférieure à 10m/s, - les vents dépressionnaires (d’origine marine) ont une vitesse supérieure à 15 m/s - les tempêtes fréquentes en hiver avec des vents supérieurs à 20 m/s.
Température	<p>Moyennes mensuelles sur 20 ans : de 6,9 °C en janvier à 20,5 °C en août.</p> <p>Moyenne annuelle est de 13,2 °C, témoignant de la relative douceur du climat local</p>
Ensoleillement	<p>Ensoleillement fort dépassant 2100 heures par an, avec des maxima en juin, juillet et août, et des minima en décembre et janvier</p>
Pluviométrie	<p>Moyenne annuelle oscillant autour de 800 mm</p>

Tableau 13: Principales caractéristiques climatiques (Sogreah, 2002).

1.2.3 Hydrodynamisme

Les facteurs hydrodynamiques tels que les marées, la houle et les courants sont des paramètres majeurs dans la compréhension de la géomorphologie et de la dynamique sédimentaire du Bassin.

1.2.3.1 *Les marées*

Le Bassin d’Arcachon est sous l’influence de marées de type semi diurne avec une période de 12h25mn. L’amplitude de marée (ou marnage) varie entre 1,58 m (coefficient 20) et 4,85 m (coefficient

120) (Grassiat, 1989). Le Bassin d'Arcachon est donc une lagune de type mésotidale¹⁷ dont le marnage moyen en vives eaux est de 3,9 m variant avec les vents dominants. Un décalage de 1h10 à 1h40 est observé dans l'onde de marée entre les passes (au sud) et l'embouchure de la Leyre (au sud-est). Ce retard est fonction de la morphologie des chenaux, de la présence d'obstacles et du frottement de l'onde sur le fond. D'autres part, il existe une différence de durée entre le flot et le jusant. Le jusant étant plus long que le flot, la marée est de type estuarienne (Cuignon, 1984).

A chaque marée, 200 à 400 millions de m³ transitent (soit 4 à 5 fois le volume de la Loire en crue) entre les passes, mais cela ne représente qu'un faible pourcentage du volume des eaux du Bassin d'Arcachon. Il faut environ 10 jours pour que la totalité des eaux du Bassin soient renouvelées. Cet échange se fait selon un axe NE-SW, au détriment du chenal du Piquey qui a tendance à l'engraissement (Ifremer, 1997). Par ailleurs, du fait d'une tendance à l'envasement du fond du Bassin, des travaux de dragage ont mis en place afin d'améliorer l'hydraulique notamment du point de vue des écoulements et du renouvellement des eaux. Ces travaux devraient également permettre de lutter contre la sédimentation et donc d'améliorer les conditions de navigation à l'intérieur du bassin.

1.2.3.2 La houle

Le Golfe de Gascogne est ouvert aux influences marines d'Ouest et de Nord-ouest et réputé pour ses fortes houles. Bien que les vents de secteur Nord-ouest favorisent l'entrée de la houle par la passe Nord et les vents de secteur Sud sud-ouest par la passe Sud, la limite de pénétration de la houle ne dépasse pas Pyla-sur-Mer. La houle disparaît donc totalement dans le Bassin intérieur (Ifremer, 1997). L'agitation observée dans le bassin est un clapot de période très courte et d'amplitude moyenne de 0,3 m dans le cas d'une brise soutenue (vitesse supérieure à 0,5 m/s) et de certaines marées (hauteur d'au moins 0,6 m au dessus du zéro marin¹⁸). A l'intérieur du Bassin, l'émergence des bancs atténue le phénomène de clapot mais lors de vents forts, l'amplitude du clapot peut atteindre 0,7 m. Ce dernier peut également être renforcé par l'action d'un vent fort à contre courant. C'est souvent le cas dans le chenal du Teychan, orienté dans le sens du vent dominant, où l'amplitude du clapot peut dépasser 1m (Sogreah, 2002).

1.2.3.3 Les courants

La circulation des masses d'eau au niveau du Bassin d'Arcachon est soumise à trois types de courants:

- les courants de dérive dus à la houle (ou dérive littorale)
- les courants saisonniers dus au vent (dérive vers le Sud en été, dérive vers le Nord en hiver)

¹⁷ Mésotidale : marnage entre 2 et 4 m

¹⁸ Zéro marin : limite entre mer et continent découvert par marée basse par un coefficient de 120.

- les courants de marées

Ces courants peuvent se superposer et leurs effets peuvent alors se cumuler ou s'annuler. Depuis les passes jusqu'au fond du Bassin, les courants de marée sont omniprésents et très variables dans l'espace et le temps. Ce sont en majorité des courants giratoires (Sogreah, 2002). Dans les chenaux principaux, le courant de jusant est dominant avec des vitesses qui peuvent dépasser 1m/s (le flot étant plus faible) et la vitesse maximale est obtenue à mi-marée (Salomon et Breton, 1995). Dans les chenaux transversaux et secondaires, les vitesses de courant sont plus faibles, le jusant est plus long que le flot mais les vitesses sont maximales en flot (Soriano-Siera, 1992). Dans les passes, les courants peuvent dépasser 2m/s.

1.2.4 Hydrographie

Le Bassin d'Arcachon est situé sur un bassin versant couvrant une superficie de 4138 km² et comprenant deux systèmes (Laplana *et al*, 1993) :

- le système des cours d'eau qui débouchent directement dans le bassin et dont le principal est la Leyre (2141 km²)
- le système des lacs médocains qui se déversent dans le bassin par des canaux
- Les crastes qui sont des fossés de drainage artificiels du bassin versant (Carruesco, 1989).

Le bassin versant se caractérise par une certaine homogénéité topographique, géologique et climatique. Les pentes sont douces (<0,5 % hormis dans le cordon dunaire), la couverture végétale se compose uniformément de résineux (pins des Landes) excepté sur les rivages internes de la lagune.

Le Bassin d'Arcachon reçoit des apports d'eaux douces sur ses rives orientales (La Leyre) et méridionales (apports annuels estimés à près de 900 millions de m³, Carruesco, 1989). Il est donc le siège de mélanges de masses d'eau douce et d'eau salée. Ces mélanges de masses d'eau permettent de distinguer trois types de masses d'eau aux salinités et températures différentes (Bouchet, 1968) :

- les **eaux néritiques¹⁹ internes**, placées sous l'influence marquée des apports d'eau douce du bassin versant, de faible salinité variant entre 22 et 32 ‰;
- les **eaux néritiques moyennes**, de salinité moyenne entre 26,8 et 33,2 ‰, sous l'influence des eaux marines et des eaux néritiques internes
- les **eaux néritiques externes**, eaux marines de salinité comprise entre 34 et 35 ‰ renouvelées à chaque cycle de marées, localisées au niveau des passes.

¹⁹ Néritique : peu profond sur la plate-forme continentale

1.3 Composante sédimentaire

1.3.1 Nature

Les sédiments du Bassin d'Arcachon ont une origine marine et continentale dont dépendent leur nature et leur composition. Les sédiments d'origine marine proviennent principalement d'éléments fins minéraux (issus du remaniement d'argiles lagunaires) et surtout d'éléments organiques, constitués de débris provenant de la production biologique du Bassin. L'apport biodétritique est très important et se manifeste sous la forme de dépôts de feuilles de zostères et de débris coquilliers plus ou moins fins (Carruesco, 1989). Les sédiments d'origine continentale sont directement liées à la constitution pétrographique du bassin versant et au couvert végétal (Ifremer, 1997).

Le stock sédimentaire de base du bassin se caractérise par des sables fins d'origine dunaire qui recouvrent dans la majorité des sédiments grossiers, graviers fins et cailloutis. Selon un schéma général, les dépôts de particules fines ou pélites (poudres et précolloïdes d'un diamètre $< 63 \mu\text{m}$) sont plus intenses des passes intérieures vers la côte est du bassin intérieur (Bouchet, 1990). Ces particules sont extrêmement mobiles mais peuvent sédimenter rapidement lors des étales de marée ou lors de faibles coefficients. Le pourcentage maximal de pélites est observé sur les platiers et les chenaux transversaux (coupés de la circulation générale des masses d'eau) avec des proportions respectives de 94 et 72 %. Les travaux de Bouchet ont permis de mettre en évidence six faciès sédimentaires avec une dominance des sédiments fins (sablo-vaseux et vaseux) dans la zone intra-bassin, et une dominance de sables moyens à grossiers au niveau des passes (Annexes 8).

L'hydrodynamisme conditionne les caractéristiques sédimentaires des fonds et le devenir des éléments apportés, produits ou remaniés (Ifremer, 1997). Les particules fines telles que les argiles et les silts se déposent en milieu calme (comme les zones portuaires par exemple) et les particules grossières telles que les sables et les graviers en milieu plus agité comme les chenaux (shell lag).

1.3.2 Dynamique

Le Bassin d'Arcachon est un système qui évolue lentement avec une tendance à l'érosion de la partie Sud et une tendance au comblement du fond du bassin et en particulier la partie Nord (Sogreah, 2002). La proportion d'éléments fins augmente en pénétrant dans le Bassin. C'est la houle qui effectue le tri granulométrique. Dans les passes, les mouvements sédimentaires sont très importants notamment lors des tempêtes et des grandes marées. Dans les chenaux, le transport sédimentaire est plus important en période de jusant qu'en période de flot. Cependant les sédiments plus grossiers alimentent le bassin en période de flot, de houle ou de clapot, la dynamique étant plus importante pour les déplacer.

D'une manière générale, les apports des sédiments dans le bassin se font par charriage pour les sédiments les plus grossiers et sous forme de matière en suspension (MES) pour les matériaux les plus fins (Carruesco, 1989) (Figure 20). Le déplacement sédimentaire est de l'ordre de plusieurs m³/an dans les passes et les chenaux, les plus importants ayant lieu durant les fortes marées. En ce qui concerne les apports d'origine éolienne, des évaluations ont été établies à partir des travaux de Pedreros (2000).

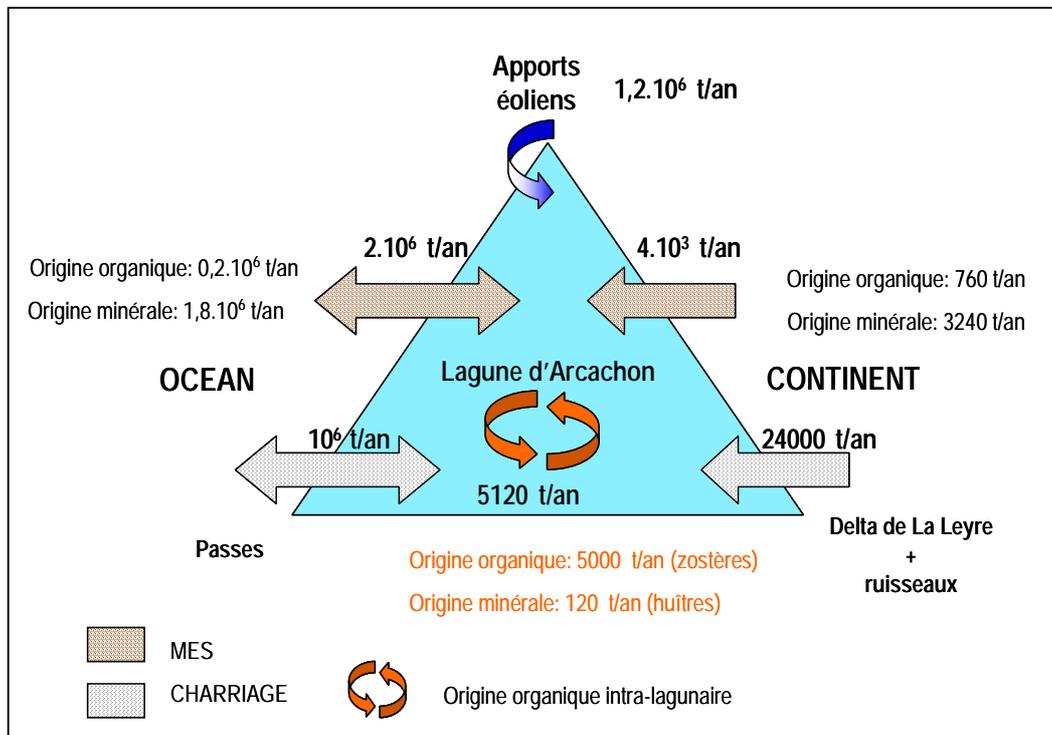


Figure 20: Bilan hydrosédimentaire des apports particuliers dans le Bassin d'Arcachon (modifié d'après Carruesco, 1989).

1.3.3 Composition

Les sédiments du Bassin présentent la particularité d'être très riches en silice d'origine détritique, à la fois sur les faciès vaseux et sur les faciès sableux. En revanche, les teneurs en carbonates de calcium sont faibles, inférieures à celle que l'on trouve habituellement dans le Golfe de Gascogne, avec des teneurs un peu plus importantes dans les chenaux (Carruesco, 1989). Ceci s'explique en partie par le pH acide des sédiments (<7) qui empêche la précipitation des carbonates (Salinère, 1972).

Dans les chenaux, la fraction grossière est majoritairement siliceuse, pauvre en carbonates, riche en minéraux ferrotitanés et en débris végétaux. Dans les platiers, la sédimentation fine, favorisée par la présence des herbiers, est riche en argile et en matière organique. Les principales caractéristiques des sédiments sont présentées dans le Tableau 14. Les concentrations de Al₂O₃, Fe₂O₃ et TiO₂ sont plus élevées dans les faciès vaseux et sur les rivages (zones plus vaseuses) car l'adsorption est d'autant

plus importante que les particules sont fines. La teneur en soufre est assez élevée dans le Bassin surtout dans les zones vaseuses à sablo-vaseuse.

Minéralogie	
Kaolinite	Minéral dominant de la fraction argileuse associé à de l'illite et de la chlorite et plus rarement à de la smectite.
Quartz	Minéral dominant de la fraction grossière (>63µm) et de la fraction silteuse (2 – 63 µm) d'origine marine et continentale.
Feldspath	Faibles teneurs en plagioclases et alcalins, un peu plus importantes dans les sédiments des chenaux
Calcite et dolomite	Faibles teneurs dues à l'hétérogénéité des débris coquilliers
Critères chimiques	
pH	Sédiments à pH acide (=5) au niveau des bordures internes du bassin, sédiments à pH basique (> 8) sur les bordures ouest de la lagune.
Carbonates	Teneurs faibles entre 1 et 5 % avec une moyenne de 2%, principalement sur les bordures internes de la lagune.
Carbone organique particulaire	Faibles teneurs avec 0,67 % dans les chenaux et 2,67 % dans les platiers provenant principalement des herbiers à zostères, des apports continentaux et des apports océaniques.
Soufre	Teneurs assez élevées comprises entre 0,6 % et 2,2 % respectivement dans zones sableuses et vaseuses à sablo-vaseuses.
Eléments majeurs principaux	SiO ₂ : fortes teneurs avec 97% dans les faciès sableux et 64% dans les faciès vaseux. Al ₂ O ₃ : constituant essentiel des minéraux argileux avec des teneurs de 10,5% dans les faciès vaseux et 4,5% dans les faciès sableux, lié principalement à la fraction fine (<5µm) des platiers et à la fraction silteuse (2-63 µm) des chenaux. Fe ₂ O ₃ , MnO, TiO ₂ : très liés à la fraction silteuse.

Tableau 14: Principales caractéristiques des sédiments du Bassin d'Arcachon (synthèse d'après Carruesco, 1989)

2.1.2 Nature des sédiments

Dans un souci d'homogénéité des mesures et en accord avec les recommandations de la circulaire n°2000-62 du 14 juin 2000, les analyses ont été faites sur des échantillons tamisés à 2 mm. La granulométrie, le carbone organique et le soufre ont systématiquement été mesurés pour l'ensemble des échantillons afin de pouvoir corrélérer les paramètres granulométriques et géochimiques avec les résultats d'analyse des organotéains.

Le bilan de la qualité des sédiments porte sur l'analyse de 429 échantillons, prélevés sur des sites répartis sur toute la superficie du Bassin d'Arcachon. Ces sites se distinguent par leur hydrodynamique et leurs caractéristiques sédimentaires. Ils se répartissent en trois unités environnementales qui sont :

- La zone subtidale avec des chenaux caractérisés par une forte hydrodynamique où les sédiments sont composés de sable moyen à fin (particules sédimentaires comprises entre 125 et 250 μm) et des chenaux secondaire où l'hydrodynamique est plus faible et où les sédiments sont plus fins (particules sédimentaires inférieures à 63 μm)
- La zone intertidale caractérisée par une hydrodynamique modérée, avec des herbiers à zostères où les sédiments sont constitués de sables fins riches en matière organique (particules inférieures à 63 μm), et des parcs ostréicoles installés sur des sédiments de sable fin à sablo-vaseux (particules sédimentaires comprises entre 63 et 125 μm)
- les zones portuaires qui peuvent être classées en deux catégories en fonction de la nature des sédiments : les zones portuaires où les sédiments sont vaseux (particules inférieures à 15 μm), noirâtres, riches en matière organique (carbone organique entre 4 et 6 %) et en composés soufrés (soufre entre 2 et 3 %) et les zones portuaires où les sédiments sont sableux à sablo-vaseux (particules comprises entre 63 et 125 μm) avec plus ou moins de matière organique (carbone organique entre 0,5 et 3 %) et de composés soufrés (soufre entre 0,1 et 2 %) selon les zones portuaires.

La zone subtidale et la zone intertidale se situent dans le bassin interne (ou zone intra bassin) et ont été échantillonnées en surface. Les zones portuaires ont été échantillonnées en surface et en profondeur (par carottage).

Les différents sites de prélèvements et le nombre d'échantillons analysés sont précisés dans le Tableau 15.

Contexte	Nbre d'échantillons analysés
Intra-bassin	
Chenal du Piquey	17
Chenal du Courbey	7
Chenal de L'Ile	6
Chenal d'Arès	3
Graveyron	4
La Matelle	7
La Dispute	5
Le Tès	1
Les Jacquets	1
Pointe du congre	1
Canelon	1
Pointe du grand Banc	1
Pré salé de la Barbotière	1
Total 1	55
Surface Ports	
surface (22 sites)	
Arcachon	5
Andernos	7
Arès	3
Audenge	5
Betey	2
Biganos	3
Canal	3
Cassy	1
Fontainevieille	4
La Barbotière	3
La Hume	3
La Teste	3
La Vigne	3
Larros	1
Meyran	5
Piraillan	2
Teich	4
Total 2	57
Carottes Portuaires	
Arcachon :	
Port de plaisance (traque B) PATB	33
Port de plaisance (traque P) PATP	29
Petit port plaisance APPP	14
Le Betey PBC ₃	22
PBC ₄	21
Fontainevieille PFC	36
Fontainevieille PF1	4
Fontainevieille PFA	18
La Teste 1 PTC ₈	31
La Teste 2 PTC ₁₀	29
La Vigne PVC ₁	22
PVC ₂	24
La Barbotière (marais) barb-1	22
Arès A1	3
Arès A2	3
Cassy C	3
Piraillan P	3
Total 2	317
Total échantillons	429

Tableau 15: Bilan des prélèvements et du nombre d'échantillons analysés au cours de cette étude

2.1.3 Organisation des campagnes

Le matériel de prélèvement est préparé en fonction du type de sédiments à prélever et en fonction du type d'échantillonnage (surface ou profondeur). D'une manière générale, les prélèvements de sédiments s'effectuent préférentiellement à marée basse pour des raisons pratiques.

2.1.3.1 *Prélèvements de surface*

Les prélèvements de surface ont été réalisés avec une benne de type Eckman (Figure 22) depuis une traque ou une embarcation. Les prélèvements de surface relatifs aux études d'impacts dans les zones intra bassin ont été réalisés par des plongeurs, principalement dans les chenaux et dans les zones d'herbiers. La surface échantillonnée est approximativement de 20 cm² pour un volume d'environ deux à trois litres de sédiments (X. de Montaudouin, communication personnelle).



Figure 22: Benne Eckmann

2.1.3.2 *Prélèvements par carottages*

Les prélèvements en profondeur se font en général au moyen d'un carottier en inox, gainé ou non, dont les caractéristiques diffèrent selon le type de substrat à échantillonner et selon la profondeur. Les zones portuaires du Bassin d'Arcachon sont peu profondes et les sédiments sont essentiellement vaseux. Les carottes sédimentaires ont donc été réalisées au moyen d'un carottier-boîte (type Reineck) enfoncé manuellement et retiré de la masse sédimentaire à l'aide d'un trépier fixé sur une traque (Figure 23). Les carottes sédimentaires de cette étude prélevées avec ce type de carottier mesurent entre 45 et 177 cm (Figures 24).



Figure 23: Prélèvement d'une carotte depuis une traque



Figure 24: Carotte sédimentaire

Le carottier à section carrée permet d'obtenir une carotte pouvant être échantillonnée in situ. Il s'agit d'une sorte de boîte de section carrée qui s'ouvre dans le sens de la longueur ce qui permet un échantillonnage par couches successives ou par plusieurs sous-échantillons selon les besoins de l'étude (Figure 25).

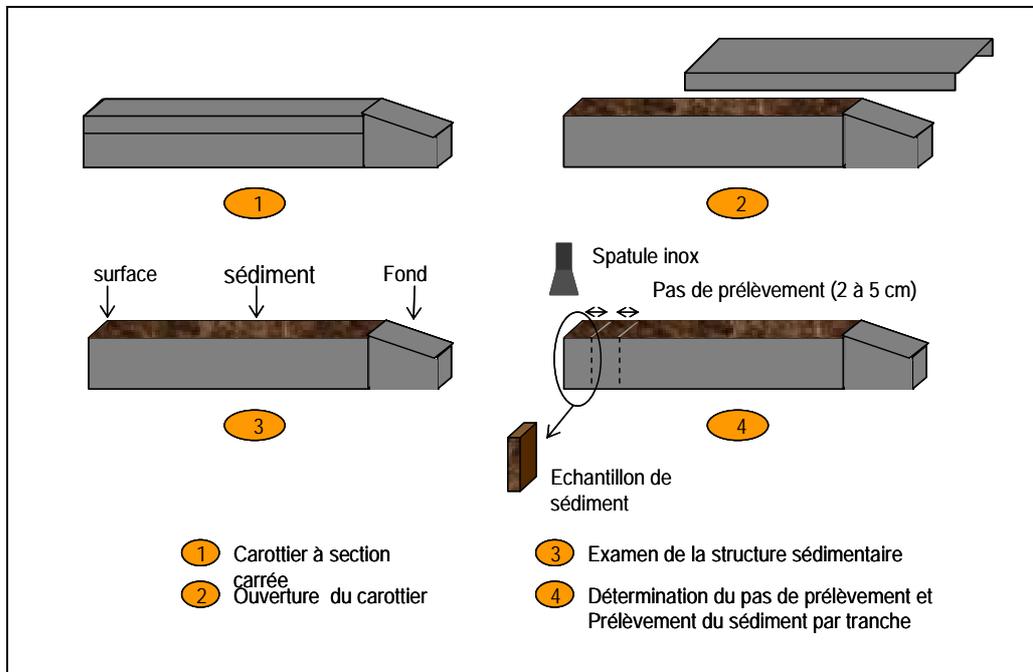


Figure 25: Protocole d'échantillonnage des carottes sédimentaires in situ

Ce système permet un échantillonnage facile et rapide en tenant compte des caractéristiques des sédiments. Afin d'éviter tout risque de contamination éventuelle due au carottier, la partie des sédiments en contact avec les parois du carottier n'est pas prélevée.

Par ailleurs, en plus des carottes destinées à l'analyse des sédiments, une carotte supplémentaire a été prélevée dans chaque zone portuaire pour une étude radiographique de la structure sédimentaire. Ces carottes ont été prélevées avec un carottier à section ronde et transportées en l'état jusqu'au laboratoire. Chaque carotte a ensuite été ouverte dans le sens de la longueur. Chaque demi-carotte a été décrite minutieusement d'un point de vue de la sédimentologie après avoir été photographiée puis radiographiée (les différents protocoles sont décrits plus loin). Elles ont ensuite été conservées pour un archivage sédimentaire relatif au Bassin d'Arcachon.

2.2 Caractérisation des échantillons

Dans le cadre de cette étude, la granulométrie, le carbone organique, le carbone total et le soufre ont été systématiquement mesurés pour chaque échantillon afin de pouvoir interpréter les zones de contamination. Elle permet notamment de déterminer si les variations de concentrations des organoétains dans la masse sédimentaire sont liées ou non à des variations de faciès sédimentaire ou à la matière organique contenue dans les vases portuaires.

2.2.1 Préparation des échantillons

Une fois prélevé, chaque échantillon est systématiquement tamisé à 2 mm. Une fois prélevés, les échantillons sont conservés dans une glacière à environ 4°C. Au laboratoire, chaque échantillon, une fois tamisé, subit un traitement qui varie selon les analyses à pratiquer (Figure 26) :

Les échantillons destinés à l'analyse des organoétains sont lyophilisés, broyés puis conservés dans un flacon en polypropylène à - 20 ° C.

Les échantillons destinés aux analyses géochimiques (carbone organique, carbone total, soufre, ²¹⁰Pb et ¹³⁷Cs) sont séchés à l'étuve (40°C), broyés et conservés à température ambiante.

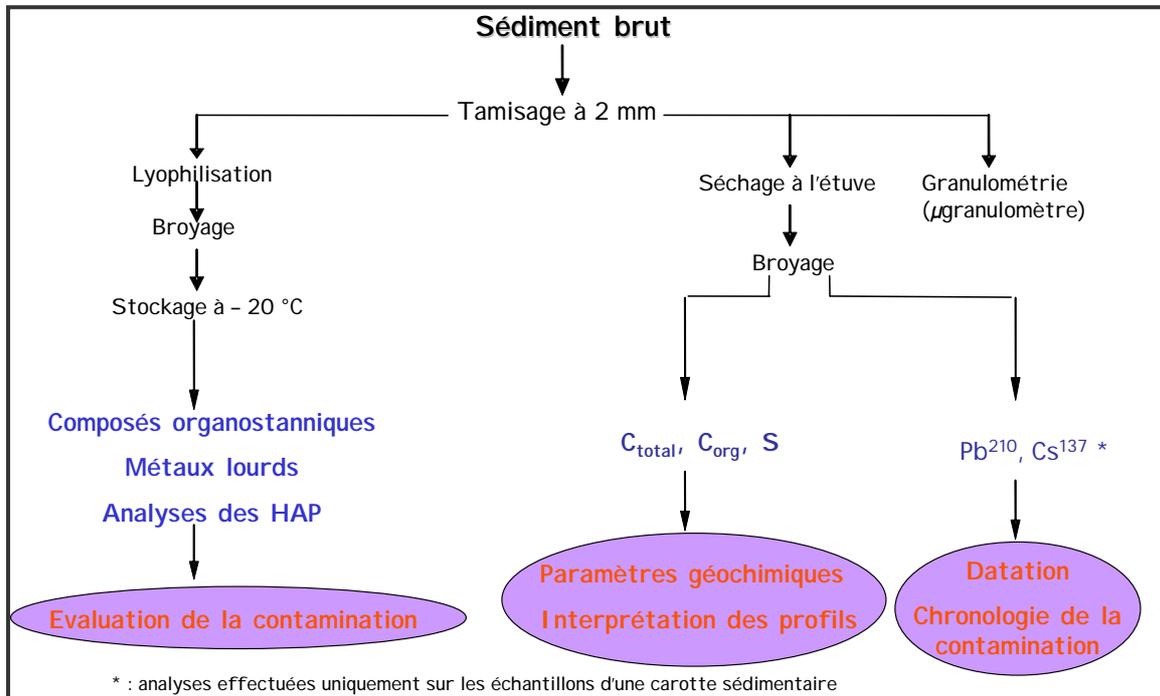


Figure 26: Principales analyses effectuées sur un échantillon

2.2.2 Analyse des principaux paramètres descriptifs

2.2.2.1 *La granulométrie*

La granulométrie permet une classification basée sur la taille des particules qui composent le sédiment. Les analyses granulométriques ont été réalisées par un diffractomètre laser²⁰ « Malvern Master Size » (Figure 27) dont le principe de fonctionnement est basé sur la diffraction et la diffusion de la lumière. La microgranulométrie laser permet d'analyser des particules dont la taille est comprise entre 0.05 μm et 878,67 μm . C'est une méthode rapide qui assure une excellente reproductibilité. Chaque mesure permet d'obtenir la répartition des particules (en pourcentage) par classe granulométrique ce qui renseigne sur la composition du sédiment en argiles (<2 μm), en silts (entre 2 et 63 μm) et en sables (entre 63 μm et 2mm).



Figure 27: Le diffractomètre laser (Malvern Master Size) (D.G.O.)

Mesure du carbone organique, du carbone total et du soufre

La mesure du carbone organique permet de doser la matière organique présente dans les sédiments. Plus un sédiment est riche en matière organique plus son potentiel de contamination augmente en raison de l'affinité des polluants pour les particules organiques. Le soufre qui joue également un rôle important dans la fixation des métaux en zones anoxiques, est également mesuré.

Les mesures de carbone et de soufre sont réalisées avec un analyseur LECO CS-125 (Figure 28). L'échantillon de sédiment (50 mg) est introduit dans le four puis brûlé à 1500°C par un courant

²⁰ Les particules de l'échantillon passant dans un faisceau laser vont provoquer une déviation d'une certaine quantité de lumière selon des angles inversement proportionnels à la taille des particules. La quantité de lumière déviée est proportionnelle à la taille des particules et à leur concentration.

d'oxygène²¹. Lors de la combustion, il se forme du CO transformé ensuite en CO₂. La quantité de carbone présente dans l'échantillon est évaluée par spectrométrie infrarouge.



Figure 28: Analyseur LECO (D.G.O.)

2.2.3 Datation par mesure des radionucléides ²¹⁰Pb et ¹³⁷Cs

La mesure des radionucléides ²¹⁰Pb et ¹³⁷Cs permet de faire des datations. Le ²¹⁰Pb ne permet pas de datation absolue comme le ¹³⁷Cs mais permet de calculer des taux de sédimentation

✓ Le ¹³⁷Cs

Le ¹³⁷Cs ($t_{1/2\text{vie}} = 30,02$ ans) est un radionucléide artificiel qui a été introduit dans l'atmosphère entre 1952 et 1972 essentiellement par les essais nucléaires mais également par des accidents de centrales nucléaires (accident de Tchernobyl en 1986, par exemple). Une fois dans le milieu marin, ces particules radioactives ont une très grande affinité pour les minéraux argileux de type illite. Des niveaux significatifs de ¹³⁷Cs sont apparus dans l'atmosphère dès 1952 pour atteindre un maximum en 1963. La méthode de datation consiste à considérer que le niveau le plus profond dans lequel est mesuré du ¹³⁷Cs dans le sédiment correspond à l'année 1953 alors que le maximum de ¹³⁷Cs correspond à l'année 1963 (Figure 29) (Radakovitch *et al*, 1999). Le ¹³⁷Cs est également un marqueur de l'année 1986 en particulier en Europe du Nord où, suite à l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl en avril 1986, du ¹³⁷Cs a été dispersé dans l'atmosphère (Callaway *et al*, 1996). Le sud-ouest de la France a été peu touché par les retombées radioactives par rapport aux régions de l'est (Alfonso, 2000).

²¹ L'analyse du carbone total et du soufre est catalysée par l'ajout d'une faible quantité de tungstène, de fer et d'étain; l'analyse du C_{org} est catalysée par l'ajout d'une faible quantité de tungstène et de fer. L'analyse de carbone organique nécessite avant toute mesure une décarbonatation de l'échantillon par de l'acide chlorhydrique 2N (~100 µl).

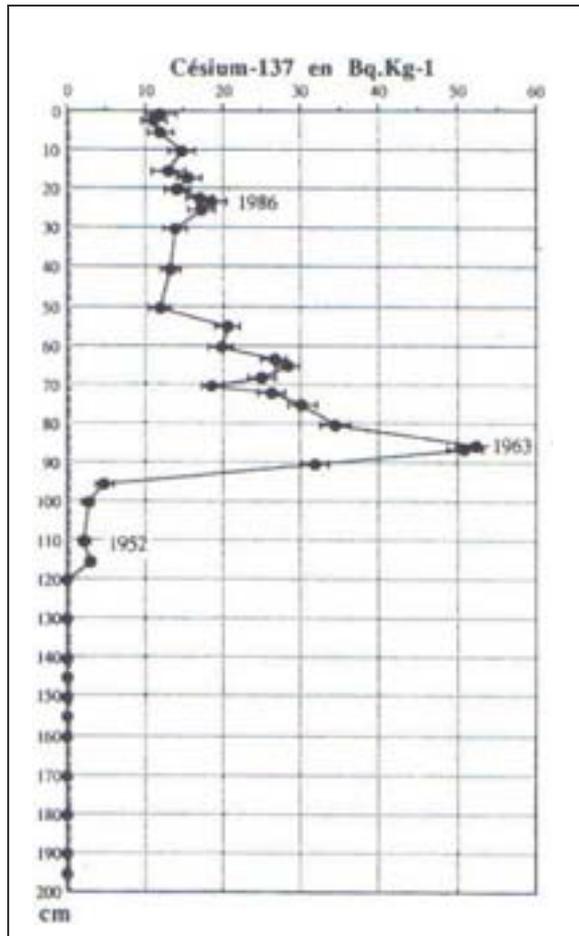


Figure 29: Exemple de distribution du ^{137}Cs dans une carotte sédimentaire (Jouanneau *et al*, 1999)

✓ Le ^{210}Pb

Le ^{210}Pb ($t_{1/2\text{vie}}= 22,26$ ans) est un isotope naturel qui a une origine sédimentaire et une origine atmosphérique. Le ^{210}Pb d'origine sédimentaire provient de la désintégration successive de ^{238}U puis du ^{226}Ra . L'apport atmosphérique du ^{210}Pb provient de la désintégration du ^{222}Rn ($t_{1/2\text{vie}}=3,8$ jours) qui provient lui-même des roches superficielles et qui se désintègre dans l'atmosphère par une série de désintégrations successives de courte période. Le ^{210}Pb retourne ensuite dans le milieu marin par dépôt atmosphérique direct et par érosion du socle continental du bassin versant (Radakovitch, 1995). Une fois dans l'eau, le ^{210}Pb sédimente très rapidement. Dans le sédiment, l'activité du ^{210}Pb est égale à :

$$A_t = A_e + A_s$$

A_s est l'activité du ^{210}Pb provenant de la désintégration du ^{226}Ra du sédiment et qui produit continuellement du ^{210}Pb par décroissance. Ce ^{226}Ra issu lui-même de ^{238}U , est présent sur toute la colonne sédimentaire, et la fraction de ^{210}Pb qui en est issue est généralement constante en profondeur.

A_e est l'activité du ^{210}Pb en excès. C'est la part de ^{210}Pb atmosphérique adsorbé sur les particules présentes dans la colonne d'eau qui sédimentent. Avec le temps, ce ^{210}Pb en excès décroît selon la relation de base : $A = A_0 \exp(-\lambda t)$ où λ est la constante de désintégration ($3,11 \cdot 10^{-2} \text{ y}^{-1}$) et t le temps.

Au-delà de 5 à 7 demi-vies (entre 100 et 150 ans), le ^{210}Pb en excès a totalement disparu et seul reste le ^{210}Pb provenant de la désintégration du ^{226}Ra (Figure 30)

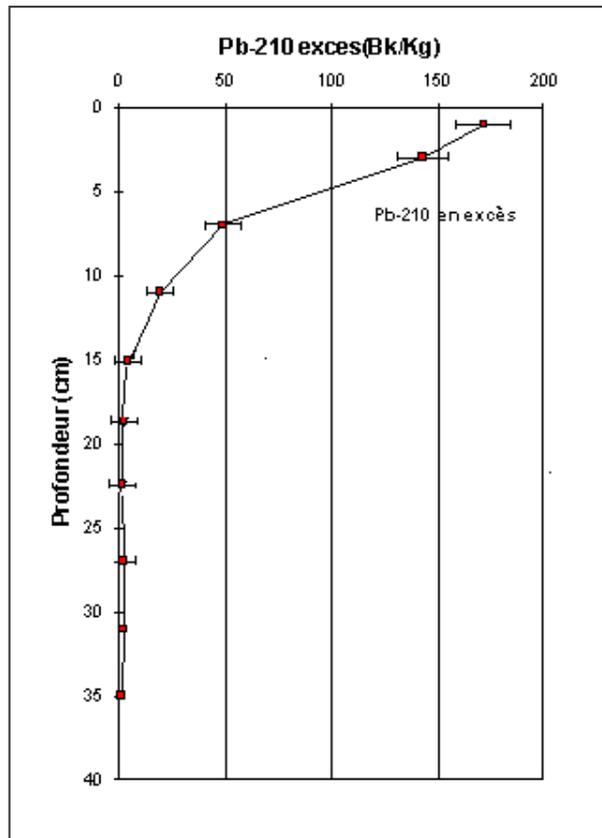


Figure 30: Exemple de distribution du ^{210}Pb dans une colonne sédimentaire (Pré salé de La Barbotière, cette étude)

Dans cette étude, les radionucléides ^{210}Pb et ^{137}Cs sont mesurés par spectrométrie gamma bas bruit de fond sur environ 10 g de sédiment préalablement séché et broyé. La spectrométrie gamma est une technique non destructive qui permet d'analyser dans la configuration de l'appareil (détecteur germanium semi-planar, Intertechnique EGPS 2200-25) utilisé dans cette étude, tous les radionucléides émetteurs gamma entre 30 et 1600 KeV²². Les activités en ^{210}Pb et en ^{137}Cs sont mesurées respectivement à 46,5 keV et 661,6 keV.

²² C'est le cas en particulier de ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{234}Th , ^7Be , ^{137}Cs , ^{40}K ... Un certain nombre de ces radionucléides sont alors mesurés dans les sédiments récents afin d'établir des taux d'accumulation et des taux de mélange.

Evaluation du taux de sédimentation à partir du ^{210}Pb

L'apport relativement constant du ^{210}Pb dans les sédiments marins et sa période de 22,3 ans en font un traceur particulièrement adapté aux processus de dépôts actuels.

La quantité de matériel déposé à l'interface eau-sédiment permet de calculer le taux de sédimentation linéaire S (en $\text{cm}\cdot\text{an}^{-1}$) et un taux de sédimentation massique ou taux d'accumulation a (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$). Ces 2 paramètres sont liés par la relation :

$$a_z = (1-\varphi_z) * S_z * \rho_z$$

- φ_z : la porosité du sédiment à la profondeur z
- ρ_z : la densité sèche du sédiment à la profondeur z (la valeur de densité moyenne généralement utilisée pour les sédiments est de $2,55\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Le calcul du taux d'accumulation permet de tenir compte de la compaction du sédiment. Pour un taux de sédimentation massique constant, le taux de sédimentation dépend de la porosité du sédiment. Le taux de sédimentation S à la profondeur z s'écrit :

$$S_z = S_0 * (1-\varphi_0) / (1-\varphi_z)$$

S_0 taux de sédimentation en surface

φ_0 porosité en surface (Radakovitch, 1995).

2.2.4 Traitement des carottes sédimentaires

Les carottes à section ronde sont ouvertes au laboratoire dans le sens de la longueur. Chaque carotte est placée sur un banc d'ouverture, constitué d'une structure rigide supportant deux moteurs électriques avec interrupteur thermo/sécurité. A l'extrémité de chaque moteur, une lame au carbure de tungstène (de diamètre variable) permet la découpe de la gaine plastique ou métallique qui entoure la carotte sédimentaire (Figure 31).



Figure 31: Banc d'ouverture des carottes sédimentaires (D.G.O.)

2.2.4.1 Photographie

La photographie de la carotte permet de conserver une image de sa structure. La photographie offre une observation pratique facilement manipulable.

Le banc photographique est constitué d'une plate-forme mobile sur laquelle est disposée la demi carotte ou la plaquette sédimentaire à photographier. Une échelle graduée et une charte des couleurs sont placées à côté de l'échantillon (Figure32). La prise de vue est réalisée à partir d'une potence sur laquelle peut être fixé un appareil photo et un dispositif d'éclairage.

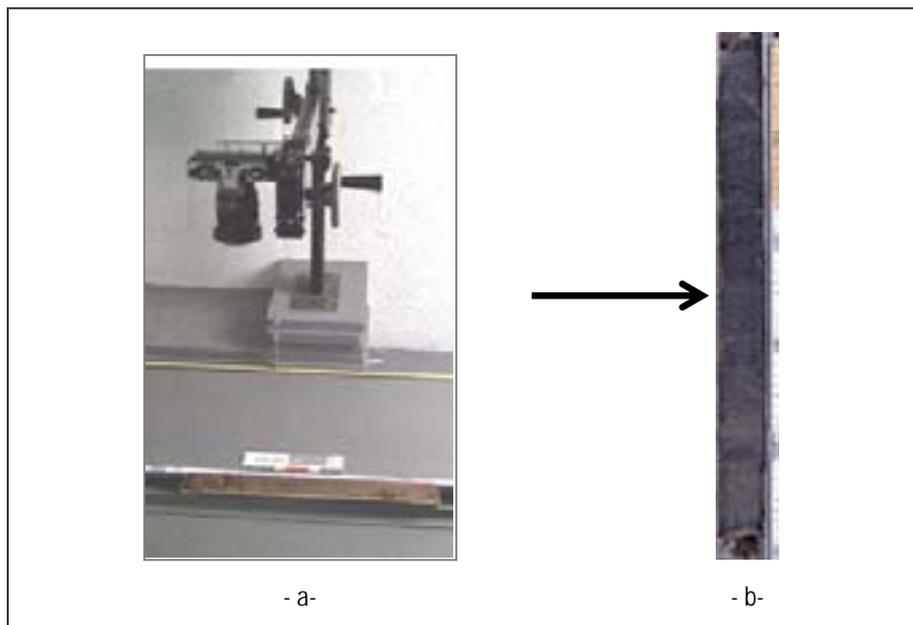


Figure 32: - a) Banc photographique et - b) photo d'une carotte sédimentaire

2.2.4.2 Radiographie

La radiographie²³ est une technique non destructive qui permet d'observer la structure interne de la masse sédimentaire. La radioscopie RX permet de numériser des images de sédiments marins afin de pouvoir étudier la structure interne des dépôts et les différents faciès sédimentaires.

L'échantillon à analyser peut se présenter sous trois formes différentes, soit une carotte entière de section ronde (\varnothing 100 ou 60 mm) ou carrée (100 mm de côté), soit une demi carotte découpée longitudinalement, soit sous la forme d'une plaquette sédimentaire de 0,7 à 1 cm d'épaisseur. Dans notre étude, il s'agit de demi carottes de section ronde dont la longueur varie en fonction du site de

²³ La radiographie qui est basée sur l'absorption de rayonnement X pour observer la structure interne d'un corps, est appliquée depuis de nombreuses années à l'analyse d'échantillons géologiques (<http://www.epoc.u-bordeaux.fr>).

prélèvement. Chaque demi carotte est placée sur un banc radioscopique constitué d'un ensemble radiographie/radioscopie avec sortie numérisée connectée à une plate-forme informatique (Figure 33).



Figure 33: Banc radioscopique (société CEGELEC, D.G.O.)

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte de protection plombée, un rayonnement X issu d'un tube dont la puissance et l'intensité sont modulables (maximum 160 KV - 19 mA), traverse l'échantillon qui peut être déplacé latéralement sur un chariot motorisé. Il est ensuite récupéré par un ensemble de radioscopie (amplificateur de brillance - caméra - moniteur) permettant de visualiser au mieux l'organisation du dépôt. L'image est améliorée en scopie en temps réel en fonction des structures recherchées. Une sortie numérisée permet alors de l'enregistrer sur support informatique pour être analysée sur un PC au moyen de logiciels adaptés. Les paramètres d'acquisition de l'image sont conservés par une sortie radiographique haute résolution (<http://www.epoc.u-bordeaux.fr>).

3 Protocoles analytiques utilisés pour l'analyse de spéciation des organoétains

Au cours des deux dernières décennies, l'intérêt croissant pour la détection des métaux et organométaux dans l'environnement a engendré le développement de techniques analytiques sensibles et sélectives. Ainsi, les progrès de l'instrumentation ont permis de faire évoluer les méthodes d'analyse de spéciation. Les techniques analytiques récemment développées sont principalement basées sur le couplage entre des techniques de séparation et de détection.

3.1 Techniques et procédures analytiques

Avant d'aborder les différentes techniques analytiques et de présenter celle qui a été retenue pour cette étude, il est important d'apporter quelques précisions sur les modalités de préparation des échantillons avant la phase analytique proprement dite. En effets, pour analyser les différents contaminants il est nécessaire de les extraire de la matrice solide qui les contient (sédiments, matrice biologique, etc.).

Pour l'analyse des organoétains contenus dans les sédiments, la préparation de l'échantillon se décompose en plusieurs étapes (Figure 34). Dans un premier temps, les composés organostanniques doivent être extrait de l'échantillon et mis en solution, c'est la phase d'extraction solide-liquide. Dans un deuxième temps, dans le cas d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse (GC), une étape de d'extraction liquide-liquide est nécessaire afin de faire passer les organoétains d'une forme chimique non volatile à une forme chimique volatile, c'est l'étape de dérivation.

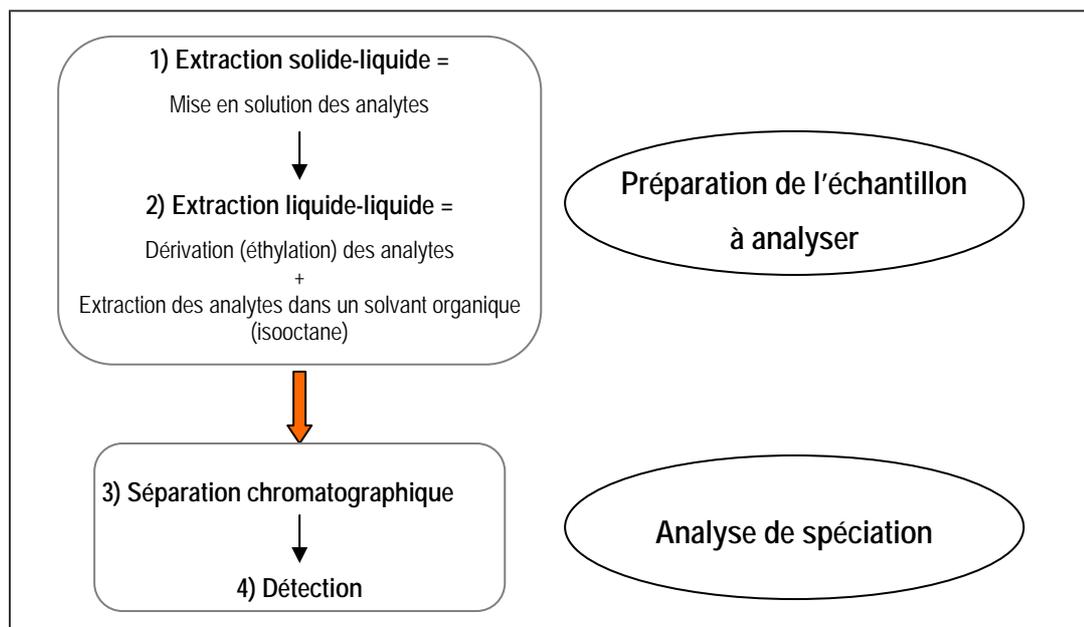


Figure 34: Protocole général pour l'analyse de spéciation des organoétains

3.1.1 Les techniques analytiques

3.1.1.1 La chromatographie en phase gazeuse

La spéciation des organoétains repose sur des techniques couplées associant le plus souvent une séparation chromatographique et une détection mono ou multi élémentaires (Donard et Martin, 1992). La chromatographie en phase gazeuse est très largement utilisée depuis une quinzaine d'années pour la spéciation des organoétains car c'est une technique séparative relativement simple à mettre en

œuvre, peu coûteuse et qui permet un haut pouvoir de résolution (Aguerre, 2002). Elle est très souvent préférée à la chromatographie en phase liquide pour laquelle les couplages sont moins sensibles et plus sujets aux effets de matrice (Aguerre, 2002). Selon Abalos *et al* (1997), les méthodes d'analyses par chromatographie en phase gazeuse représentent 64 % des différentes méthodes publiées et utilisées pour la spéciation des organoétains, devant la chromatographie en phase liquide (HPLC) et le piégeage cryogénique, décrites dans seulement 13 % des publications. L'utilisation d'une colonne capillaire et d'un injecteur « split/splitless » (avec division d'entrée/sans division d'entrée) permet l'analyse de composés à l'état de trace. Les colonnes capillaires sont les plus couramment utilisées dans les systèmes couplés et sont en général apolaires ou faiblement polaires avec des phases stationnaires à base de diméthylsiloxane ou 5% diphényldiméthylsiloxane (Devier, 2003). La chromatographie en phase gazeuse est destinée aux composés volatils et/ou de faible poids moléculaire.

3.1.1.2 Les détections spécifiques

La sélectivité du détecteur est un paramètre important pour la réussite de l'analyse de spéciation surtout dans le cas de composés à l'état de traces. La sélectivité du détecteur permet alors d'éviter les phénomènes d'interférences dues à la composition complexe de certains échantillons environnementaux. Les techniques de détection spécifiques les plus couramment utilisées pour la spéciation des organoétains avec une séparation préalable en GC sont les suivantes (Aguerre, 2002 ; Devier, 2003) :

- la spectrométrie d'absorption atomique (AAS),
- la photométrie de flamme (FPD et PFPD),
- spectrométrie à émission atomique (AED),
- la spectrométrie de masse (MS) la spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS²⁴)

Les détecteurs PFPD, AED et ICP-MS présentent des limites de détection de l'ordre du pg (Tableau 16). Le GC-ICP-MS est incontestablement le meilleur système de couplage d'un point de vue sensibilité. Le GC-MIP-AED présente des limites de détection similaires avec les meilleurs systèmes FPD. La détection par GC-PFPD est une des plus couramment utilisées pour la spéciation des composés organostanniques mais présente des interférences dues à la présence d'espèces soufrées co-extraites.

²⁴ ICP-MS: Insuctively Coupled Plasma - Mass Spectrometry

Couplage	Limites de détection (pg (Sn))	Auteurs
GC-QF-AAS	33-71 20-90	Dirkx <i>et al</i> , 1993 Desauzier, 1991
GC-FPD	3,3-5,5 2-4 0,2-0,5	Carlier-Pinasseau, 1996 Nagaze <i>et al</i> , 1998 Gomez-Ariza <i>et al</i> , 1997
GC-PFPD	0,07- 0,08	Bancon-Montigny <i>et al</i> , 2001
GC-MIP-AED	0,5 0,2-1 0,015 0,05	Chau <i>et al</i> , 1998 Pereiro <i>et al</i> , 1996 Ceulemans <i>et al</i> , 1993 Lobinski <i>et al</i> , 1992
GC-ICP-MS	0,05 – 0,08 0,05-0,075 0,015-0,035	Aguerre <i>et al</i> , 2001 Rodriguez <i>et al</i> , 1999 De Smaele <i>et al</i> , 1996

Tableau 16: Exemples de limites de détection absolues des principales techniques de couplages en GC pour la spéciation des organoétains (modifié d'après Aguerre, 2002).

3.1.2 Choix de la technique de couplage pour cette étude

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'utiliser le couplage GC-MIP-AED (chromatographie en phase gazeuse – plasma induit sous champ micro-onde – détection par spectrométrie d'émission atomique) a été utilisé pour la spéciation des organoétains. Ce couplage qui offre une bonne sensibilité, est le mieux adapté aux analyses de cette étude car il permet l'élimination totale des interférences lors de la détection. En effet, les sédiments prélevés dans les zones portuaires sont des matrices très complexes car elles sont riches en matière organique, en composés soufrés (S_6 ou soufre lié à de la matière organique) et en hydrocarbures provenant principalement de l'activité nautique.

Afin de choisir la méthode analytique à utiliser, des essais préliminaires ont été réalisés en GC-PFPD et en GC-MIP-AED. Des échantillons identiques ont été analysés avec chacune de ces deux techniques. Pour la plupart des échantillons, l'analyse s'est révélée très compliquée en GC-PFPD du fait de nombreuses interférences provenant des composés soufrés. Ces composés entraînent une perturbation du signal gênant la quantification voire la détection des organoétains (Figures 35). Les pics interférents sont aléatoires et peuvent sortir à des temps de rétention variables d'un échantillon à l'autre, ce qui pose un problème. Une procédure de désulfuration des échantillons est alors nécessaire mais engendre un temps de préparation des échantillons beaucoup plus long. Ce dernier paramètre est très important à considérer lorsque le nombre d'échantillons est conséquent, comme c'est le cas pour cette étude (429 échantillons).

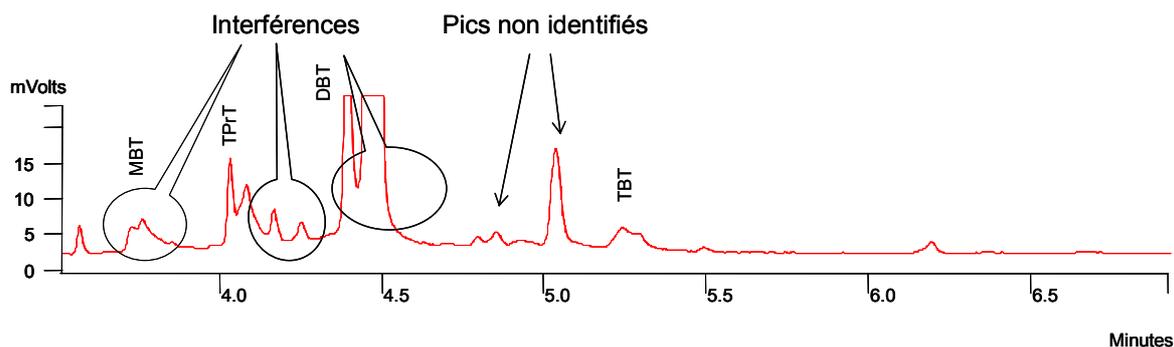


Figure 35: Chromatogramme des différents composés organostanniques (MBT, TPrT, DBT, TBT) par GC-PFPD.

Il semble donc préférable d'utiliser un détecteur plus sélectif tel que l'AED qui permet d'une part de s'affranchir des problèmes d'interférences dues présence de composés soufré co-extraits, et d'autre part de réduire le temps de procédure analytique car l'étape de désulfurisation n'est pas nécessaire. Ainsi, pour un même échantillon, les interférences perturbant le signal en GC-PFPD, n'apparaissent pas en GC-MIP-AED car seuls les composés de l'étain sont détectés grâce à la sélectivité du détecteur et à la robustesse de la source d'ionisation (Figure 36).

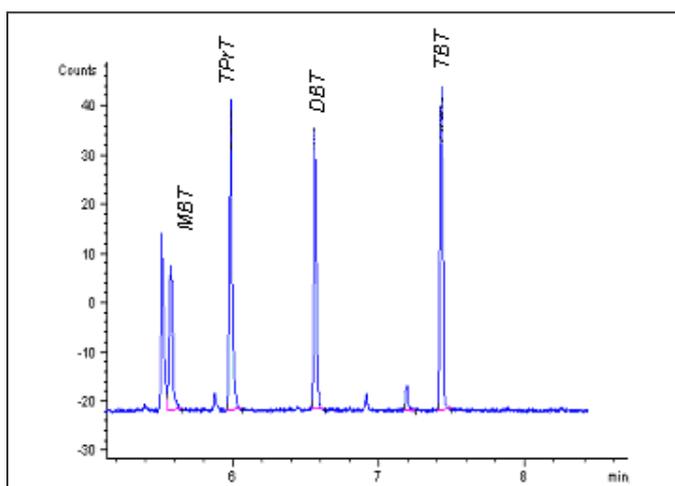


Figure 36: Chromatogramme des différents composés organostanniques (MBT, TPrT, DBT, TBT) en GC-MIP-AED

La sensibilité et la sélectivité du couplage GC-MIP-AED est donc meilleure que celle du couplage GC-PFPD dans le cas d'analyses environnementales complexes tels que les sédiments portuaires. C'est la raison pour laquelle cette technique a été retenue dans ces travaux.

3.2 Protocole d'analyses

3.2.1 Extraction solide-liquide des composés

Cette phase est appelée plus couramment extraction acide, du fait de l'utilisation de l'acide acétique comme agent extractant. Le protocole utilisé dans cette étude a été adapté à partir de la méthode préalablement optimisée par Desauzier (1991). L'extraction se fait dans un tube à extraction en nalgène à partir de sédiments lyophilisés selon le protocole suivant :

- | | | |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - 0,5 à 1 g de sédiment - 20 ml d'acide acétique - 50 µl de tripropylétain (TPrT²⁵) à 10ppm | } | Agitation pendant 12 heures
à 400 tr.mn ⁻¹ |
|--|---|--|

3.2.2 Réaction de dérivation

La dérivation permet de convertir les composés polaires ioniques en espèces totalement alkylées volatiles, étape nécessaire lors d'une analyse en GC. Il existe différentes méthodes de dérivation, dont les principales sont l'hydruration, l'alkylation par un réactif de Grignard, et l'alkylation. L'alkylation à partir de tétraethylborate de sodium (NaBEt₄) est la méthode utilisée pour ces travaux à partir du protocole optimisé par Carlier-Pinasseau (1996). L'éthylation des composés organostanniques en phase aqueuse par le tétraethylborate de sodium a été utilisée pour la première fois par Michel et Averty (1991). C'est actuellement la méthode la plus utilisée pour les organoétains (Chau *et al*, 1997d ; Donard *et al*, 2000). L'éthylation par tétraethylborate de sodium est une substitution nucléophile dont le schéma réactionnel est le suivant (Michel et Averty, 1991) :



Cette réaction consiste à substituer chaque anion X du composé organostannique R_pSnX_{4-p} par un groupement éthyle provenant du tétraethylborate de sodium. Le solvant organique extractant est l'isooctane. L'éthylation se fait à partir de l'extrait acide selon le protocole suivant :

- | | | |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - 100 ml d'une solution tampon CH₃COONa-CH₃COOH à pH=4,8²⁶ - 1 ml d'extrait acide - 1 ml d'isooctane - 500 µl d'une solution de NaBEt₄ à 2% | } | Agitation pendant 30
mn à 450 tr.mn ⁻¹ . |
|--|---|--|

²⁵ TPrT sert d'étalon interne.

²⁶ Le rendement de la réaction est optimal pour un pH égal à 5 (Carlier-Pinasseau, 1996).

Au cours de l'agitation, les organoétains sont simultanément éthylés par le NaBEt_4 puis extraits dans l'isooctane. La phase organique contenant les organoétains est prélevée pour être directement injectée.

3.3 Performances analytiques

Les conditions d'analyse pour les organoétains ont été préalablement optimisées par Schmit (1997) au cours de ses travaux de thèse.

3.3.1 Performance de la méthode

Les limites de détection et de quantification, la reproductibilité et la répétabilité permettent d'évaluer les performances de la méthode. Les résultats obtenus au cours de ces travaux sont présentés dans le Tableau 17.

Organoétains	MBT	DBT	TBT
Valeurs certifiées (ng.g^{-1} , Sn)	450 ± 20	1090 ± 150	980 ± 180
Reproductibilité (valeurs moyennes mesurées, n=10)	537 ± 77	1022 ± 50	962 ± 68
RSD (%)	14	5	7
Recouvrement moyen (%)	119	94	98
Répétabilité (valeurs moyennes mesurées)	505 ± 128	1081 ± 85	963 ± 180
RSD (%)	25	8	8
Recouvrement moyen (%)	112	99	98
Limites de détections (ng.g^{-1} , Sn)	0,6	0,3	0,2
Limites de quantification (ng.g^{-1} , Sn)	1,8	0,9	0,6

Tableau 17: Performances de la méthode analytique déterminées à partir d'analyses du PACS-2

La reproductibilité et la répétabilité permettent de valider la procédure analytique à partir de l'analyse d'un sédiment marin de référence certifié (PACS-2). Cet échantillon subit la même procédure analytique que celle appliquée aux échantillons de sédiments prélevés dans le Bassin d'Arcachon.

La reproductibilité est déterminée à partir de 10 analyses d'échantillons certifiés au cours de plusieurs séries d'analyses, ce qui permet de valider la méthode dans le temps. Les valeurs obtenues pour les analyses effectuées au cours de ces travaux montrent un bon accord entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées pour le DBT et le TBT avec des taux de recouvrement moyen de 94 % pour le DBT et 98 % pour le TBT. La concentration en MBT contenu dans le PACS-2 est une valeur indicative et non certifiée, ce qui explique le taux de recouvrement moyen de 119 % calculé pour le MBT.

La répétabilité de la méthode est déterminée en analysant le sédiment certifié à 6 reprises au cours de la même série d'analyse ce qui permet de valider la procédure analytique. Les valeurs mesurées sont

en adéquation avec les valeurs certifiées pour le DBT et le TBT avec un taux de recouvrement respectif de 99 % et 98 %. Le taux de recouvrement pour le MBT est de 112 %.

Les limites de détection et de quantification sont déterminées selon la norme Norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) soit 3σ du blanc pour la limite de détection et 10σ du blanc pour la limite de quantification.

Les performances analytiques sont rappelées dans le Tableau 18.

Injecteur	Volume d'injection Mode d'injection Température de l'injecteur Flux de purge	1 μ l splitless 280 °C 24,7 ml/mn
GC	Colonne capillaire Gaz vecteur Débit Programme du four	HP 19091J-413 (30m \times 320mm \times 0,25 μ m) Hélium 1,5 ml/mn Température initiale: 80 °C (1mn) Rampe de température : 20 °C.mn ⁻¹ / Température finale : 280 °C (2mn)
Interface	Ligne de transfert Température	HP-1 280 °C
AED	Température de la cavité Débit He Durée de purge du solvant Débit des gaz réactant Raie d'émission de l'étain	250 °C 140 ml/mn 4,1mn Oxygène : 20 psi Hydrogène : 20 psi 326 nm

Tableau 18: Paramètres optimums des conditions analytiques

3.3.2 Contrôle qualité

Chaque série d'analyse comprend les échantillons de sédiments, un blanc contenant de l'acide acétique et l'étalon interne (TPrT) dans les mêmes proportions que pour les sédiments mais sans l'échantillon, et un sédiment marin certifié (PACS-2) dont les concentrations en MBT, DBT et TBT sont connues. L'analyse des blancs permet d'évaluer la contamination lors de l'application des procédures d'analyses. Le sédiment certifié permet d'assurer la qualité des mesures par l'évaluation du biais (taux de recouvrement par rapport aux valeurs certifiées) et de s'assurer de la validité des analyses durant toute la période d'analyse (carte de contrôles).

3.3.2.1 Visualisation graphique

Afin de visualiser la précision des analyses du sédiments de référence certifié durant toute la période d'analyses, des graphiques présentant les valeurs moyennes des concentrations en MBT, DBT et TBT pour chaque jour d'analyse sont présentés à la Figure 37. La droite rose représente la valeur certifiée.

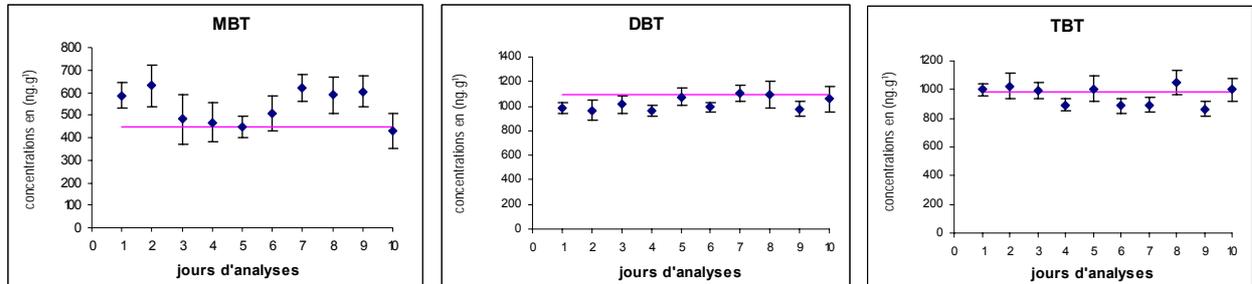


Figure 37: Visualisation graphique de la précision des analyses

Ces graphiques montrent que pour chaque jour d'analyse, les écarts par rapport à la valeur certifiée sont faibles et quasiment constants pour le TBT et le DBT alors qu'ils sont plus importants et légèrement variables pour le MBT par rapport aux deux autres espèces.

3.3.2.2 Cartes de contrôle

Les cartes de contrôle (Figure 38) permettent de mettre en évidence l'évolution des concentrations au cours du temps. La carte la plus utilisée est celle de Shewart. Elle est obtenue en traçant la moyenne des concentrations mesurées (droite bleue) et les deux limites correspondant à + ou - 2 écart-types (droite orange). Les analyses sont sous contrôle si les valeurs mesurées sont comprises entre ces deux limites, c'est-à-dire obtenues avec 97 % de confiance. Ces cartes permettent également de visualiser rapidement une dérive des mesures dans le temps et, selon l'évolution de cette dérive, de mettre en place des moyens pour la corriger.

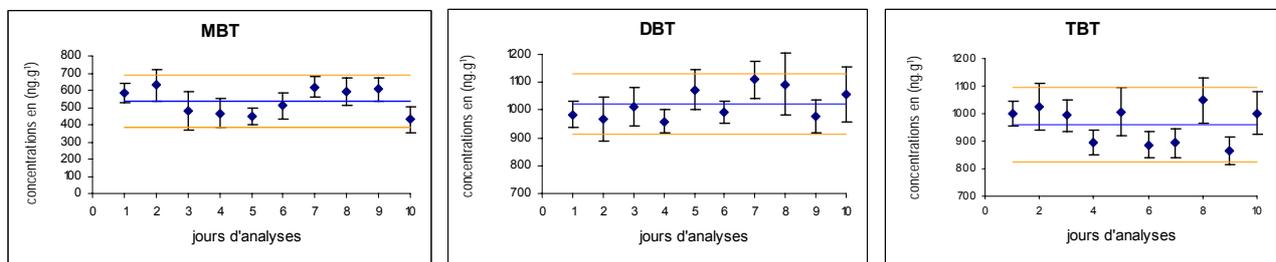


Figure 38: Cartes de contrôle de Shewart pour le MBT, le DBT et le TBT au cours de 10 séries d'analyses.

Les cartes de contrôle obtenues pour les analyses de MBT, DBT et TBT effectuées au cours de ces travaux montrent que les mesures sont sous contrôle avec une bonne distribution des valeurs de part et d'autre de la valeur moyenne (droite bleue).

Chapitre 3: Résultats

1 Bilan global sur la qualité des sédiments (surface et fond) du Bassin d'Arcachon

Les analyses effectuées donnent une tendance du niveau de contamination des différentes zones étudiées du Bassin d'Arcachon. Les concentrations sont exprimées en ng.g^{-1} d'étain (Sn) de sédiment sec. Les valeurs des concentrations sont arrondies au chiffre ou au nombre supérieur lorsque la première décimale est supérieure ou égale à 5, et au chiffre ou au nombre inférieur lorsque la première décimale est inférieure 5. Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont respectivement 0,6 et 1,8 ng.g^{-1} d'étain (Sn) pour le MBT, 0,3 et 0,9 ng.g^{-1} d'étain (Sn) pour le DBT et 0,2 et 0,6 ng.g^{-1} d'étain (Sn) pour le TBT. Les stations de prélèvements de surface et des prélèvements par carottage sont présentés à la Figure 39.

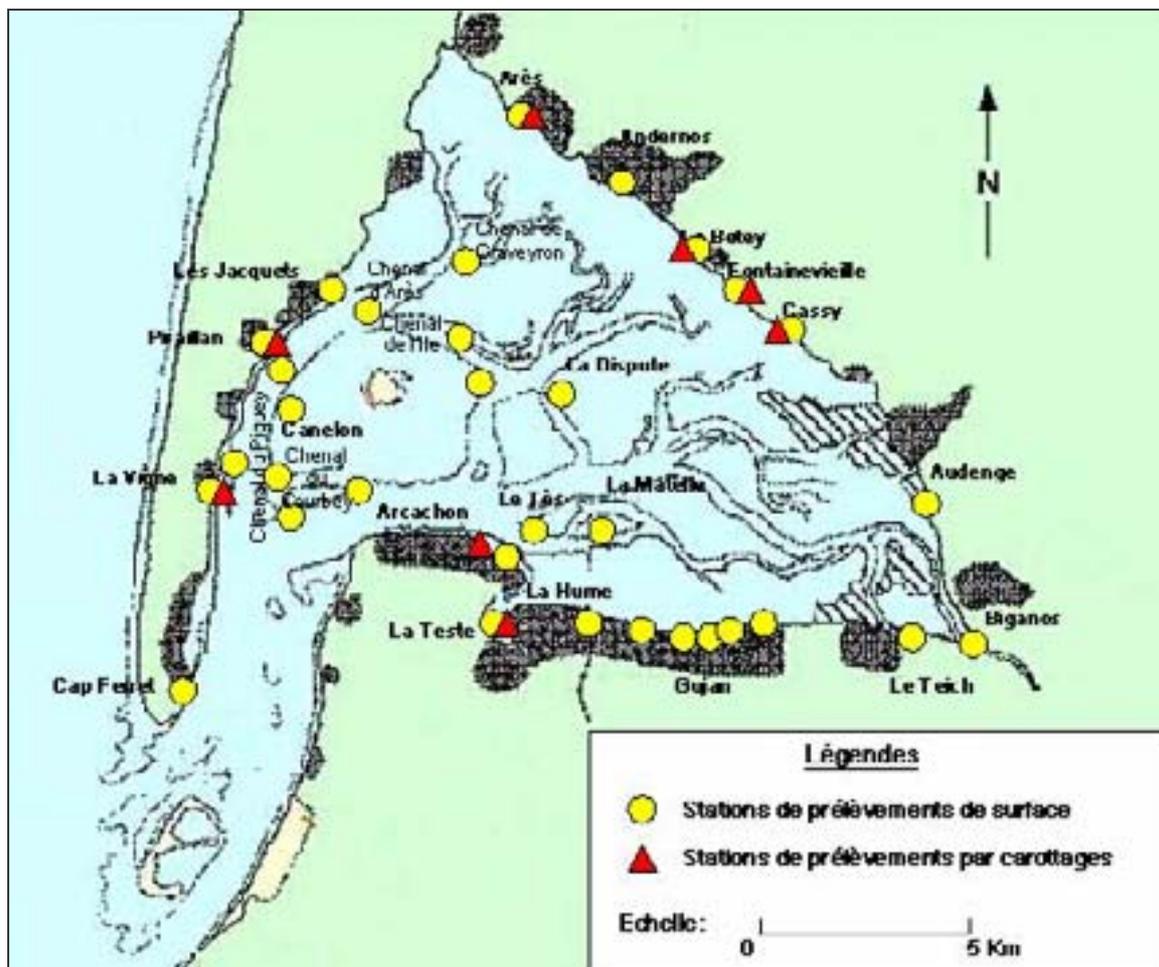


Figure 39: Localisation des stations de prélèvements.

1.1 Qualité des sédiments collectés

1.1.1 Résultats statistiques

Ces premiers résultats sur la qualité globale des sédiments concernent uniquement les concentrations en TBT. L'évaluation de la qualité des sédiments par rapport à la présence TBT, repose sur une approche statistique basée sur la distribution des valeurs mesurées par classes de concentration. La Figure 40 qui donne la répartition des valeurs en fonction des classes de concentration, met en évidence un système plurimodal dans la répartition des données. Les classes de valeurs se répartissent entre 1 ng.g⁻¹ et 1200 ng.g⁻¹ avec un premier mode dans la classe 0-1, un deuxième mode dans la classe 5-10 ng.g⁻¹ et un troisième mode dans la classe 200-300 ng.g⁻¹.

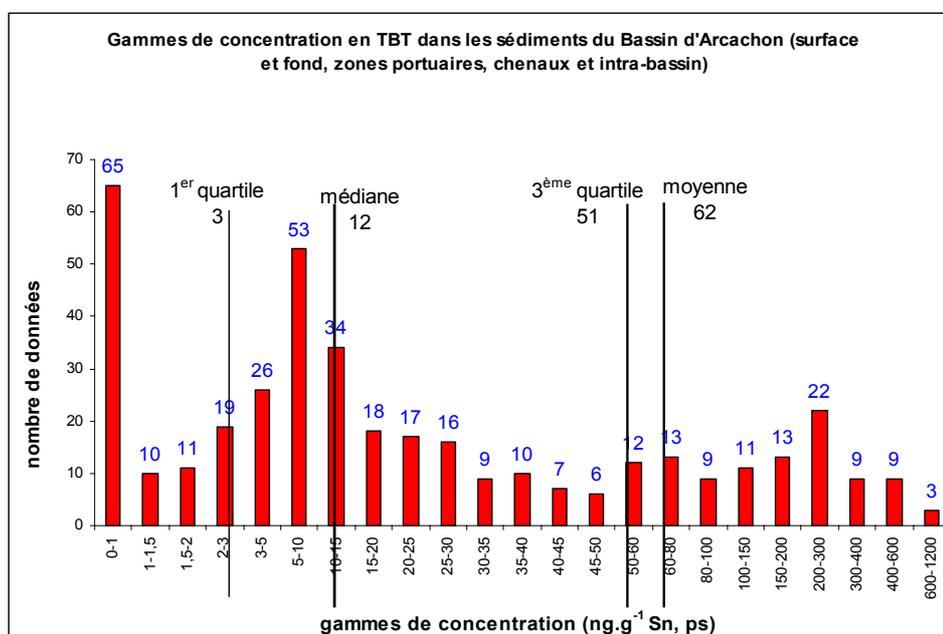


Figure 40: Gammes de concentration en TBT dans les sédiments du Bassin d'Arcachon (surface et carotte).

Les valeurs des concentrations s'échelonnent depuis l'inférieure à la limite de détection (0,2 ng.g⁻¹) jusqu'à 1153 ng.g⁻¹ avec la moyenne égale à 62 ng.g⁻¹ et la médiane à 12 ng.g⁻¹. La dissymétrie dans la distribution des concentrations s'explique par les différences qui existent entre les concentrations très basses (inférieures à 1 ng.g⁻¹) de la zone intra-bassin et les concentrations élevées de certains échantillons portuaires qui sont des valeurs extrêmes (par exemple, 629 ng.g⁻¹ pour le port d'Arcachon à 55 cm de profondeur ou 1153 ng.g⁻¹ pour le port de Fontainevieille à 85 cm de profondeur).

Afin de mettre en évidence la distribution des concentrations en TBT dans les zones portuaires et dans la zone intra-bassin, une approche statistique a permis de représenter schématiquement la distribution des concentrations par des « boîtes à moustache » (ou diagramme « boxplot » ou « Box and Whiskers Plot »). Pour ce faire les données ont été réparties en 3 ensembles : les données de surface de la zone intra-bassin (surface IB), les données de surface des ports (Surface P), les données des carottes portuaires (Ports).

La représentation graphique des ensembles de données par des « boîtes à moustaches » permet de mettre en évidence la répartition des données à la fois au sein d'un ensemble de données et entre les ensembles de données. La boîte à moustache a pour avantage de représenter la gamme globale des valeurs, la variabilité des données au sein d'un même ensemble de données, la symétrie des données autour de la médiane et les valeurs extrêmes. Pour chaque ensemble de données, la boîte à moustache indique la médiane, la moyenne, les 1^{er} et 3^{ème} quartiles. Elle donne une indication sur la dispersion des points au-delà de ces valeurs statistiques de référence. Les moustaches délimitent les valeurs adjacentes (minimum et maximum) déterminées à partir de l'écart interquartile²⁷. Les points atypiques se trouvent au-delà des valeurs adjacentes. Les points situés à plus de 1,5 fois l'étendue interquartile au-dessus ou au-dessous de la médiane sont appelés les points suspects et les points situés à plus de 3 fois l'étendue inter-quartile au-dessus ou au-dessous de la médiane sont appelés les points extrêmes. La juxtaposition des boîtes à moustaches permet de comparer la distribution des valeurs de concentration selon les ensembles de données. Les boîtes à moustaches relatives aux trois ensembles de données sont présentées à la Figure 41.

²⁷ Extrémité de la moustache inférieure : $Q_1 - 1,5(Q_3 - Q_1)$
Extrémité de la moustache supérieure : $Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)$

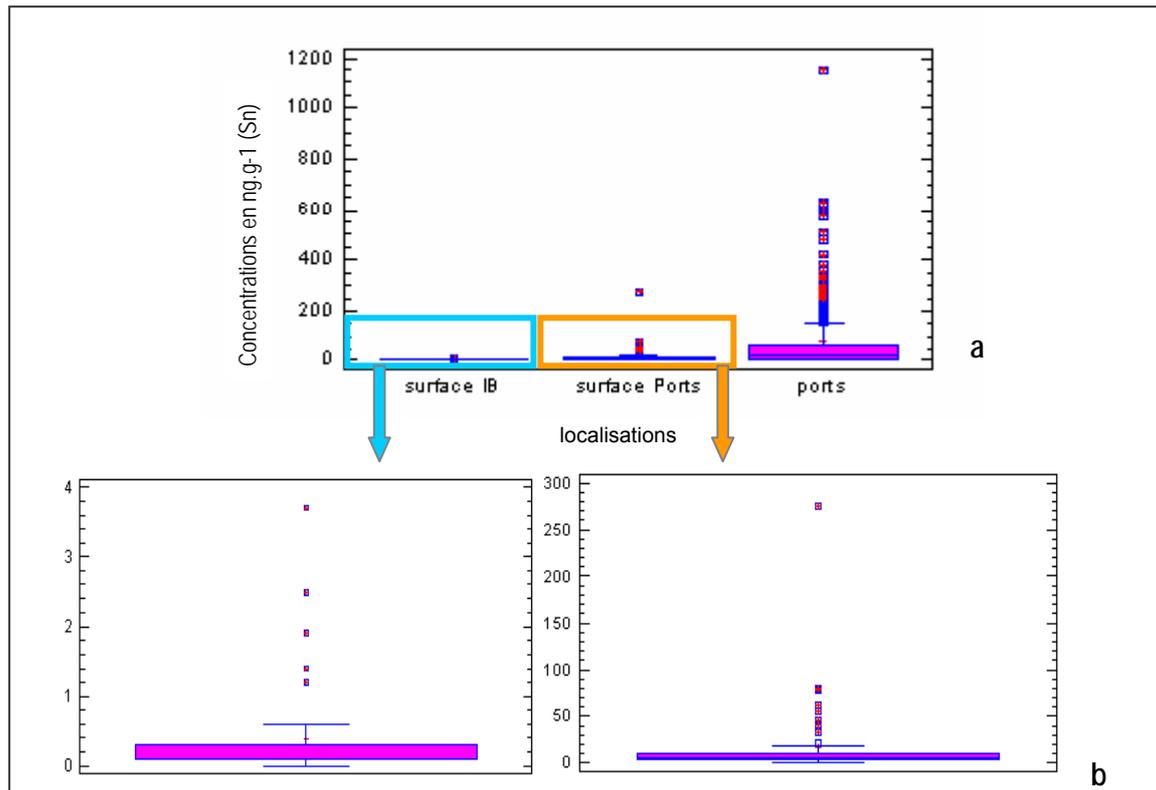


Figure 41: Boîtes à moustaches sur les teneurs en TBT par zone étudiée.

Le Tableau 19 fait la synthèse des informations apportées par les boîtes à moustaches pour chaque ensemble de données en indiquant les points suspects et les points extrêmes.

	surface IB	surface Ports	ports
Nombre de données	57	56	326
Minimum	<LD	1	1
Maximum	3,7	275	1153
Moyenne	0,4	17	77
Premier quartile	0,1	3	7
Médiane	0,1	5	21
Troisième quartile	0,3	10	66
Ecart type	1	39	136
Points suspects	0	3	20
Points extrêmes	6	8	34

Tableau 19: Synthèse des informations indiquées par les boîtes à moustaches (LD= 0,2 ng.g⁻¹)

Pour les trois ensembles de données, la distribution des valeurs a une tendance générale à être plus allongée vers les valeurs élevées des concentrations, tendance très marquée pour les deux ensembles de données relatifs aux échantillons portuaires. Cette tendance est beaucoup moins marquée pour les valeurs de la zone intra-bassin pour lesquelles la médiane, la moyenne et les quartiles ont des valeurs très rapprochées (respectivement 0,1, 0,4, 0,1 et 0,3 ng.g⁻¹). Ces valeurs de concentrations très basses

montrent que les sédiments de surface de la zone intra-bassin ne sont pas contaminés par le TBT (valeurs proches ou en dessous de la limite de détection). Les points extrêmes correspondent à des sédiments dont les concentrations sont comprises entre 1 et 3,7 ng.g⁻¹. Les traces de TBT ont été mesurées pour les sites de La Matelle et dans le pré salé de La Barbotière. La présence de matière organique qui piège le TBT peut expliquer la détection de TBT dans ces zones éloignées de toute influence portuaire directe. Les apports de TBT peuvent provenir du transport de particules sédimentaires provenant de zones portuaires contaminées.

Les sédiments de surface des 17 ports étudiés sont caractérisés par des valeurs de concentration qui s'échelonnent de 1 à 275 ng.g⁻¹ avec 75% des concentrations inférieures à 10 ng.g⁻¹ (Q3=10 ng.g⁻¹). La médiane est égale à 5 ng.g⁻¹ et la moyenne est égale à 17 ng.g⁻¹. La distribution des valeurs est donc dissymétrique et allongées vers les valeurs élevées de concentration. Etant donné que 75% des concentrations se répartissent entre 1 et 10 ng.g⁻¹, la moyenne est donc très influencée par les valeurs atypiques. Ces valeurs correspondent à 11 échantillons de sédiment portuaires dont les concentrations sont comprises entre 21 (valeur adjacente supérieure) et 275 ng.g⁻¹.

Les valeurs de concentrations des sédiments portuaires prélevés en surface et en profondeur s'échelonnent de 1 à 1153 ng.g⁻¹ avec 75% des valeurs inférieures à 66 ng.g⁻¹. La moyenne et la médiane sont respectivement égales à 77 ng.g⁻¹ et à 21 ng.g⁻¹. La distribution est donc très nettement dissymétrique et allongée vers les valeurs de concentrations élevées. Ceci s'explique par 54 valeurs atypiques dont les valeurs de concentrations sont comprises entre 155 et 1153 ng.g⁻¹. Parmi ces valeurs atypiques, 20 d'entre-elles sont dites « suspectes » et comprises entre 155 et 243 ng.g⁻¹ et 34 d'entre-elles sont dites extrêmes et comprises entre 243 et 1153 ng.g⁻¹. Compte tenu du fait que les valeurs atypiques ne concernent que 16% des échantillons, les valeurs de concentrations élevées ont donc une très forte contribution sur la distribution de l'ensemble des valeurs.

Cette première analyse statistique permet de montrer que la zone intra-bassin n'est pas contaminée par le TBT. En revanche, le TBT est toujours présent dans les sédiments portuaires, en surface et en profondeur, à des concentrations comprises entre 1 et 66 ng.g⁻¹ pour 75% des échantillons et entre 155 et 1153 ng.g⁻¹ pour 16% des échantillons.

Chaque ensemble de données est étudié de manière détaillée dans les paragraphes qui suivent avec d'abord les sédiments de surface de la zone intra-bassin et de 17 ports, puis les carottes sédimentaires de 5 ports (Arcachon, La Teste, Bety, Fontainevieille, La Vigne).

1.2 Sédiments de surface

L'échantillonnage de surface concerne les 5 premiers centimètres de la masse sédimentaire.

1.2.1 Localisation

La Figure 42 présente la localisation des stations de prélèvements. Les noms de chaque station sont indiqués dans le Tableau 20.

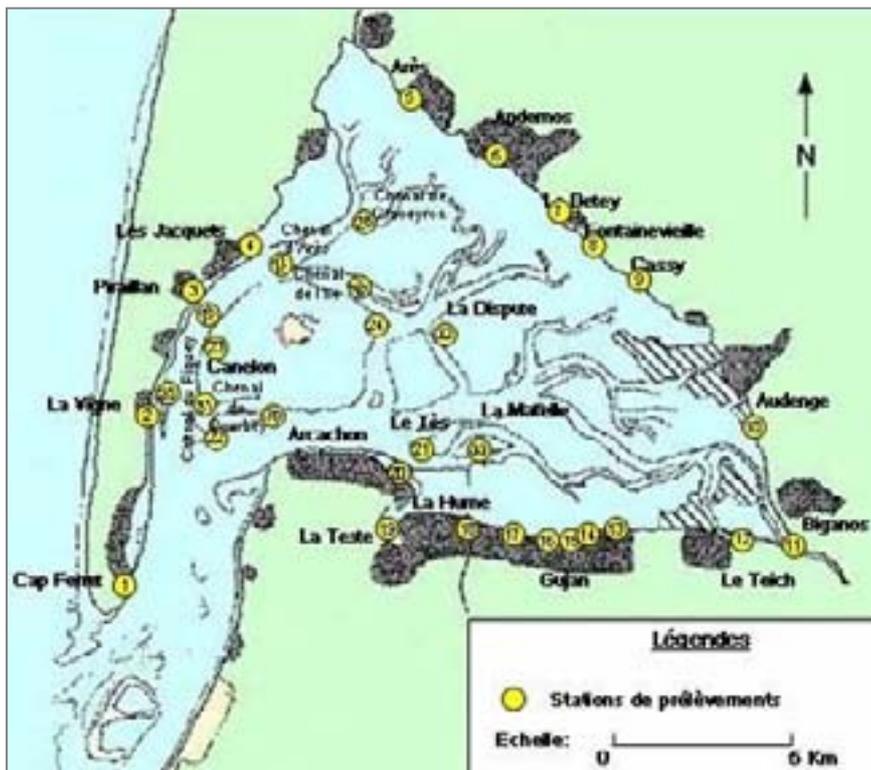


Figure 42: Carte de localisation des stations de prélèvements de surface.

1 - Cap Ferret	12 - Port du Teich	23 - Canelon
2 - Port de La Vigne	13 - La Barbotière (Pré salé)	24 - Pointe du congre
3 - Pirailan (port ostréicole)	14 - Port de la Barbotière	25 - Chenal du Piquey (sud)
4 - Les Jacquets	15 - Port du Canal	26 - Chenal du Piquey (nord)
5 - Arès	16 - Port de Larros	27 - Chenal d'Arès
6 - Andernos (port ostréicole)	17 - Port de Meyran	28 - Chenal de Graveyron
7 - Port du Betey	18 - Port de La Hume	29 - Chenal de L'île
8 - Port de Fontainevieille	19 - Port de La Teste	30 - Chenal du Courbey (est)
9 - Port de Cassy	20 - Port d'Arcachon	31 - Chenal du Courbey (ouest)
10 - Port d'Audenge	21 - Le Tès	32 - La Dispute (souille)
11 - Port de Biganos	22 - Pointe du Grand Banc	33 - La Matelle

Tableau 20: Stations de prélèvements

1.2.2 Etude de l'ensemble des sédiments de surface

L'ensemble des sédiments de surface concerne la zone intra-bassin et les zones portuaires. La Figure 43 présente la distribution des valeurs de concentration en TBT de ces sédiments sous la forme d'une boîte à moustache.

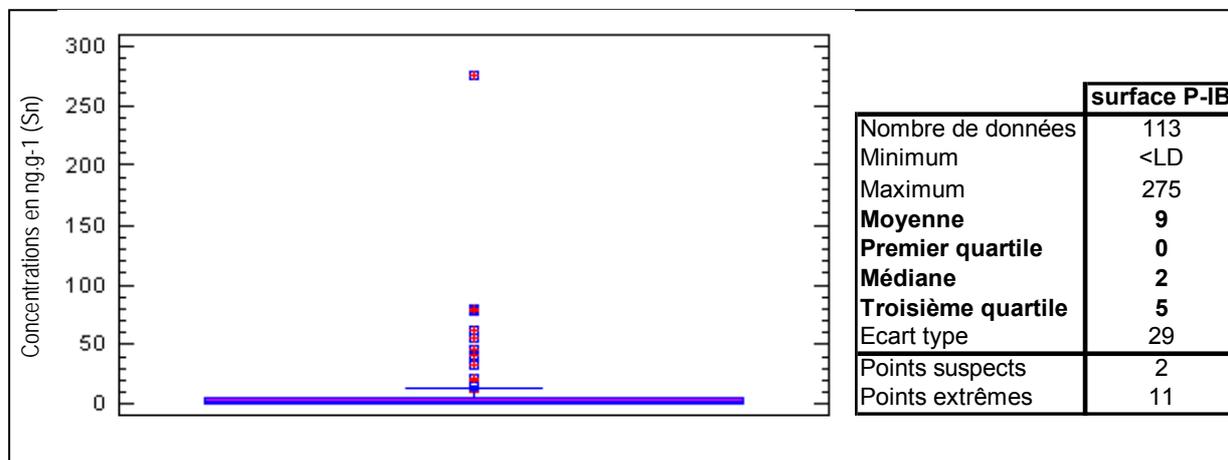


Figure 43: TBT Analyse statistique des données relatives aux sédiments de surface (ports et intra-bassin).

Les valeurs s'étendent depuis l'inférieure à la limite de détection ($0,2 \text{ ng.g}^{-1}$) jusqu'à 275 ng.g^{-1} avec 75 % des valeurs inférieures à 5 ng.g^{-1} (3^{ème} quartile). La moyenne égale à 9 ng.g^{-1} est nettement supérieure à la médiane (2 ng.g^{-1}). La distribution est donc dissymétrique et allongée vers les valeurs de concentrations élevées. Sur 13 données atypiques, 2 points suspects ont des valeurs de concentrations comprises entre $12,5$ et 20 ng.g^{-1} et 11 points extrêmes ont des valeurs de concentrations comprises entre 20 et 275 ng.g^{-1} .

La Figure 44 donne la répartition des teneurs en TBT par classes de concentration. Pour chaque classe de concentration, le pourcentage moyen de carbone organique et de soufre, et la répartition granulométrique sont également indiqués. Le graphique en forme de camembert montre que 65% des valeurs sont comprises entre 0 et 3 ng.g^{-1} avec 46% des valeurs inférieures à 1 ng.g^{-1} et 19% des valeurs sont comprises entre 1 et 3 ng.g^{-1} . Ces valeurs sont enregistrées dans les sédiments de la zone subtidale et de la zone intertidale de l'intra-bassin. Les sédiments de la zone subtidale sont constitués de sable fin à moyen quasiment dépourvu de matière organique (56% des particules de diamètre compris entre 125 et $250 \mu\text{m}$ avec 0,6% de carbone organique en moyenne). Les sédiments de la zone intertidale ont une granulométrie plus fine (46% de particules $<63 \mu\text{m}$ et 54% de particules $>63 \mu\text{m}$) avec des teneurs en matières organiques plus élevées (1,6% de carbone organique en moyenne).

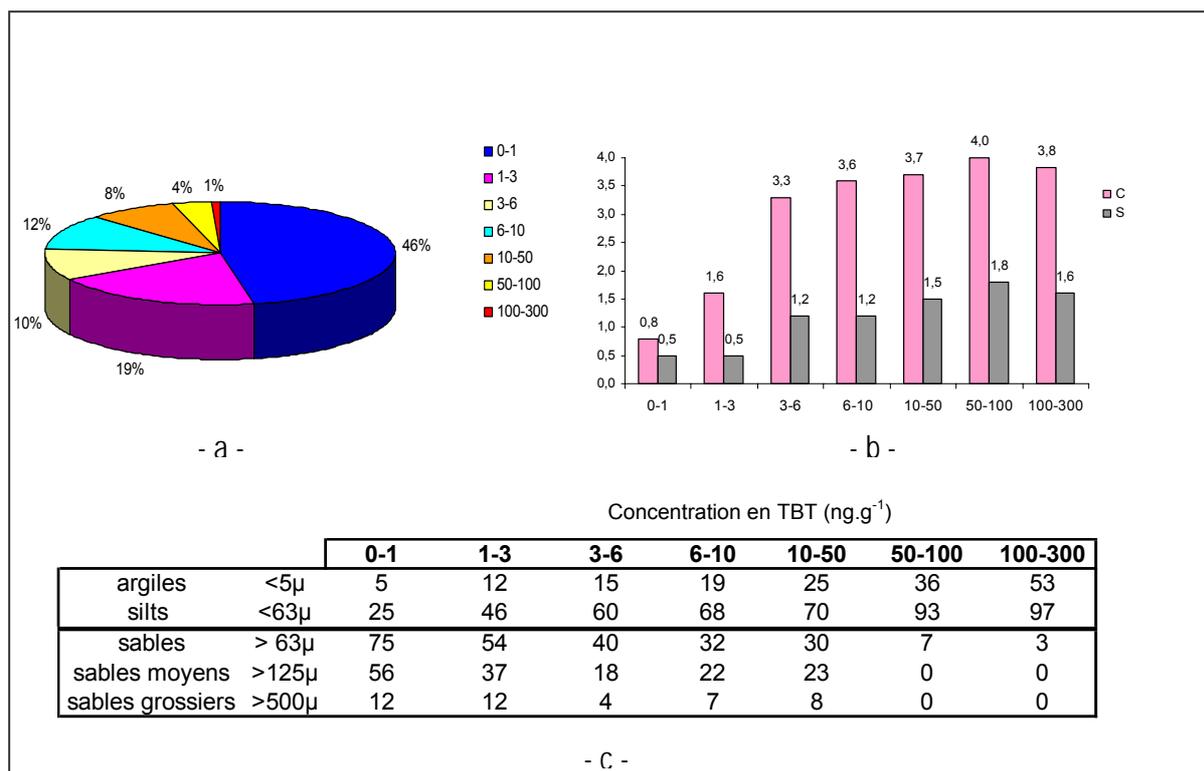


Figure 44: Répartition par classes de concentrations - a) du pourcentage de données de TBT, - b) du pourcentage moyen de carbone organique (C) et de soufre (S), - c) de la répartition granulométrique moyenne en pourcentage en fonction des teneurs en organoétains.

Sur l'ensemble des données, 50 % d'entre elles sont inférieures à 2 ng.g⁻¹ (médiane). Cette valeur de 2 ng.g⁻¹ peut être considérée comme la valeur du bruit de fond moyen en TBT dans les sédiments de surface du bassin, toute origine confondue (intra-bassin et ports). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle du bruit de fond estimée par le réseau national d'observation (RNO) entre 3 et 5 ng.g⁻¹ en milieu littoral confiné ou semi ouvert hors zone portuaire. Si on ne prend en compte que les valeurs de surface de la zone intra-bassin, le bruit de fond moyen en TBT est alors égal à 0,4 ng.g⁻¹. Cette valeur (inférieure à la limite de quantification qui est de 0,6 ng.g⁻¹) est largement en-dessous de la valeur RNO. Ce résultat montre la bonne qualité des sédiments de ces zones sensibles où s'étendent de nombreux parcs ostréicoles.

Il est intéressant de remarquer qu'à partir de 3 ng.g⁻¹, la granulométrie fine est prépondérante dans chaque classe de concentration avec une tendance à l'augmentation avec les teneurs en TBT croissante. Il en est de même, pour les pourcentages moyens de carbone organique et de soufre avec cependant une tendance moins marquée pour le soufre. Les concentrations en TBT ont donc tendance à être corrélées à une granulométrie fine et des teneurs élevées en carbone organique et en soufre. Autrement dit, plus un sédiment est fin, anoxique et chargé en matière organique, plus il aura tendance

à accumuler du TBT. Ces valeurs supérieures à 3 ng.g⁻¹ (54% des valeurs) ont été mesurées dans les zones portuaires. Ainsi, les valeurs très largement supérieures au bruit de fond moyen, comme celles des classes de concentration 50-100 et 100-300 ng.g⁻¹, sont enregistrées pour des sédiments silto-argileux (plus de 90 % de particules inférieures à 63 µmm dont 30 à 50 % de particules inférieures à 5µmm) et riches en matière organique (environ 4% de carbone organique).

Cette étude des sédiments de surface a donc permis d'évaluer le bruit de fond de surface moyen hors zone portuaire à 0,4 ng.g⁻¹ et le bruit de fond moyen global des sédiments de surface à 2 ng.g⁻¹. De plus ces résultats montre l'affinité du TBT pour les sédiments fins et riches en matière organique.

1.2.3 L'intra-bassin

Les sédiments ont été prélevés au niveau de 15 stations situées à l'intérieur et en périphérie interne du bassin. Les faciès sédimentaires de chaque station sont indiqués dans le Tableau 21.

Stations	Unités géomorphologiques	Remarques
Chenal du Piquey Chenal de Graveyron	Sédiments de sable moyen avec peu ou pas de matière organique (0 à 2%) et présentant des débris coquilliers	Zone subtidale
Chenal du Courbey Chenal de l'Île Chenal d'Arès	Sédiments sableux à sablo-vaseux et colonisés par des herbiers de grandes zostères	Zone intertidale
Le Tès Canelon Pointe du congré Ponte du Grand Banc	Sédiments de sable fin à sablo-vaseux en bordure de parc à huître	Zone intertidale
Cap Ferret Les Jacquets Arès	Sédiments de sable moyen à fin	Zone intertidale
La Matelle	Sédiments sableux à sablo-vaseux avec des débris coquilliers colonisés par des récifs d'huîtres (sauvages et exploités) et par des herbiers à zostères naines	Zone intertidale
La Dispute	Sédiments sablo-vaseux colonisés par des herbiers à zostères naines	Zone intertidale
La Barbotière	Sédiments sablo-vaseux compacts riches en matière organique, colonisé par des spartines et des salicornes.	Zone intertidale immergée exceptionnellement lors de très grand coefficient de marée.

Tableau 21: Zones concernées par les prélèvements de surface intra-bassin

Compte tenu des valeurs très faibles proches ou inférieures aux limites de quantification et de détection des concentrations en TBT, les valeurs sont présentées avec les décimales. Les composés de dégradation (MBT et TBT) ont été détectés à l'état de trace avec des concentrations inférieures aux limites de quantification et de détection. Ces composés ne sont donc pas présentés sous forme d'une étude statistique. La Figure 45 présente la distribution des valeurs de concentrations qui caractérisent les sédiments de surface de la zone intra-bassin.

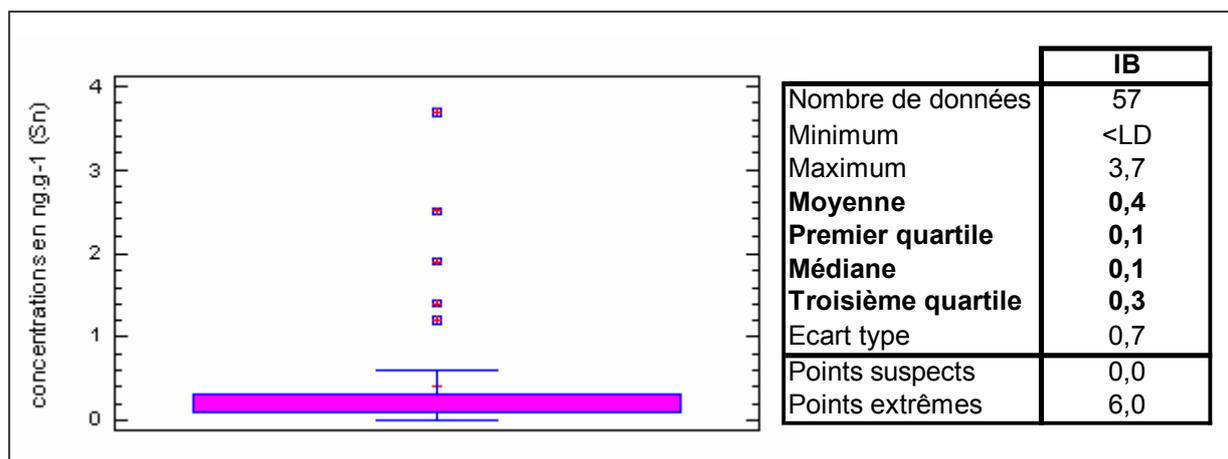


Figure 45: Gammes de concentration en TBT dans les sédiments de l'intra-bassin.

Les valeurs s'étendent depuis l'inférieur à la limite de détection ($0,2 \text{ ng.g}^{-1}$) jusqu'à 6 ng.g^{-1} avec 75 % des valeurs inférieures à $0,1 \text{ ng.g}^{-1}$ (3^{ème} quartile). La moyenne égale à $0,4 \text{ ng.g}^{-1}$ et la médiane à $0,1 \text{ ng.g}^{-1}$. La distribution est asymétrique en raison de 6 valeurs atypiques qui correspondent à des points extrêmes. Pour ces points, les valeurs de concentrations sont supérieures à $0,9 \text{ ng.g}^{-1}$.

Aucune trace de TBT n'a été détectée au niveau des chenaux sableux et des parcs ostréicoles. En ce qui concerne les chenaux, ces résultats sont le fait d'une forte hydrodynamique qui explique que les sédiments sont composés principalement de sable moyen à grossier, pauvre en matière organiques. Les parcs ostréicoles, bien que constitués de sables fins riches en matière organique et en débris végétaux, sont éloignés de toute influence portuaire et donc des sources possibles en organoétains.

Des teneurs inférieures à la limite de quantification ($0,6 \text{ ng.g}^{-1}$) ont été détectées au niveau du Chenal de L'Ile et du Chenal du Courbey, mais ces valeurs ne sont pas susceptibles de présenter une quelconque incidence pour le milieu. Les teneurs mesurées dans les sédiments de surface du pré salé de La Barbotière sont en moyenne égales à 3 ng.g^{-1} ce qui correspond à la valeur énoncée précédemment pour le bruit de fond du bassin en TBT.

A l'exception d'Arès et du Cap Ferret dont les valeurs sont en accord avec celles mesurées par Sarradin au début des années 1990 (Tableau 22), les autres valeurs sont plus faibles. Bien que la

position des points de prélèvements ne soit pas exactement la même que celle des échantillons prélevés par Sarradin. Cette observation permet de montrer que depuis 1990, soit 12 ans plus tard, la qualité des sédiments de surface de la zone intra-bassin s'est nettement améliorée.

Stations	Concentrations mesurées au cours de cette étude (2002) (ng.g ⁻¹) (LD=0,2 ng.g ⁻¹)	Concentrations 1990 (ng.g ⁻¹) P.M Sarradin (LD=1,2 ng.g ⁻¹)
Arès	<LD	<LD
Cap Ferret	<LD	<LD
Pointe du Grand Banc	<LD	10
Canelon	<LD	6
Le Tès	<LD	2
Pointe du congre	<LD	4

Tableau 22: Comparaison des concentrations actuelles et passées

1.2.4 Les Zones portuaires

Les sédiments de surface portuaires ont été prélevés dans 17 ports du Bassin d'Arcachon (Tableau 23).

Stations	spécificité	Lieu de prélèvement
Port d'Andernos	Ostréiculture	
Port d'Arcachon	Plaisance	Traque P, Traque B, Petit port de plaisance
Port d'Arès	Ostréiculture	Fond du port ostréicole
Port d'Audenge	Plaisance	
Port de La Barbotière	Ostréiculture	
Port du Bety	Plaisance	Fond et entrée
Port de Biganos	Plaisance	
Port de Canal	Ostréiculture	
Port de Cassy	Plaisance	
Port de Fontainevieille	Plaisance	Traque A, Traque C
Port de La Hume	Ostréiculture	
Port de Larros		
Port de Meyran	Ostréiculture	
Port de Pirailan	Ostréiculture	
Port du Teich	Plaisance	
Port de La Teste	Ostréiculture, pêche	Traque Ouest, Traque Sud
Port de La Vigne	Plaisance	Traque 1, Traque 2

Tableau 23: Stations de prélèvements

Les différents ports se distinguent par leurs domaines d'activité qui reposent principalement sur la plaisance, la pêche et l'ostréiculture. Afin d'évaluer la qualité des sédiments de surface portuaires, plusieurs échantillons ont été prélevés dans chaque zone étudiées. Le nombre d'échantillons varie entre 3 et 6 en fonction de la surface du port.

Les résultats présentés donnent les concentrations du TBT et de ses composés de dégradation DBT et MBT, dont les valeurs de concentration ont permis leur quantification. Les concentrations de chaque espèces sont présentées sous forme d'histogrammes à la Figure 43.

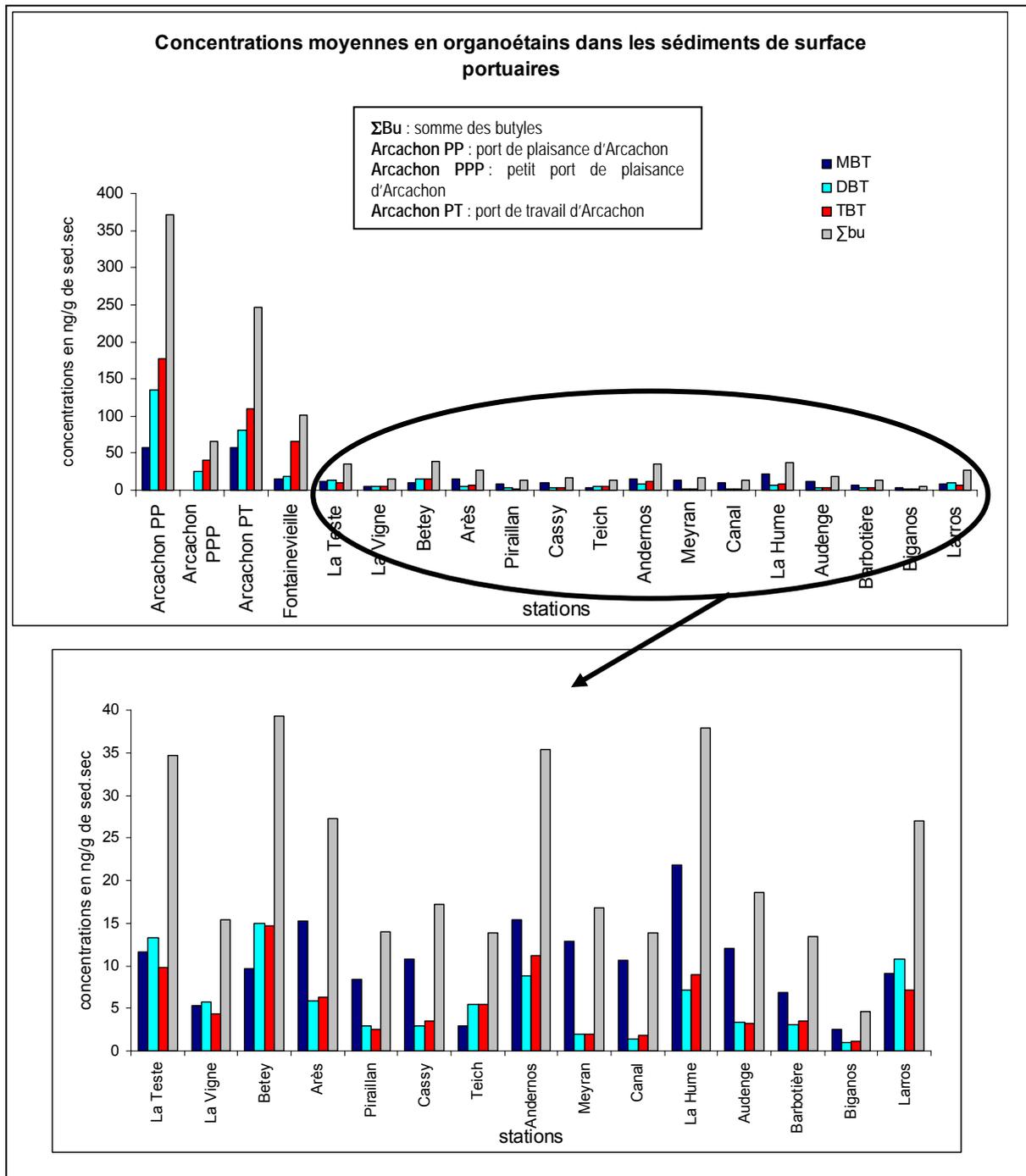


Figure 46: Concentrations en TBT (ng.g⁻¹) dans les sédiments de surface portuaire

Pour chaque ports, les concentrations moyennes en MBT, DBT et TBT, la somme de ces espèces, ainsi que la granulométrie, les teneurs en carbone organique et en soufre et le nombre d'échantillons sont indiquées dans le Tableau 24.

Stations	MBT	DBT	TBT	Σ_{bu}	Corg	Ctotal	S	<63 μ m
Arcachon PP	58	136	177	371	3,8	4,3	1,6	98
Arcachon PPP	<LD	25	41	66	3,9	4,3	1,6	98
Arcachon PT	58	80	109	247	3,9	4,3	1,6	98
Fontainevieille	16	19	66	101	4,9	4,9	1,9	95
La Teste	12	13	10	35	4,6	4,6	1,7	95
La Vigne	5	6	4	15	2,9	3,9	1,0	91
Betey	10	15	15	39	4,9	5,1	1,9	100
Arès	15,2	5,8	6	27	2,1	3,4	1,0	48
Piraillan	8	3	3	14	1,6	1,6	0,5	10
Cassy	11	3	3	17	3,2	3,5	1,4	11
Teich	3	5	5	14	6,5	6,4	1,5	84
Andernos	15	9	11	35	2,6	2,6	1,2	64
Meyran	13	2	2	17	0,8	1,3	0,3	36
Canal	11	1	2	14	0,7	1,0	0,3	32
La Hume	22	7	9	38	1,4	1,4	0,4	44
Audenge	12	3	3	19	4,8	4,9	1,5	83
Barbotière	7	3	3	13	1,5	1,3	0,4	44
Biganos	3	1	1	5	3,6	3,6	0,4	60
Larros	9	11	7	27	2,8	2,9	1,6	80

Tableau 24: Concentrations moyennes en organoétains dans chaque zone portuaire

Statistiques	MBT	DBT	TBT
nombre de données	19	19	19
Minimum	<LD	1	1
Maximum	58	136	177
Moyenne	14	18	23
premier quartile	8	3	3
Médiane	11	6	6
troisième quartile	15	13	13
Ecart type	13	34	45

Tableau 25: Analyse statistique des données relatives aux sédiments de surface portuaires

Les concentrations des 19 échantillons moyens sont comprises entre 1 ng.g⁻¹ (port ostréicole de Biganos) et 177 ng.g⁻¹ (Port de plaisance d'Arcachon) pour le TBT, entre 1 (port ostréicole de Biganos) et 136 ng.g⁻¹ (Port de plaisance d'Arcachon) pour le DBT et entre l'inférieur à LD (Petit port de plaisance d'Arcachon) et 81 ng.g⁻¹ pour le MBT (Port de plaisance d'Arcachon). D'après ces premières observations, le port de plaisance d'Arcachon apparaît comme étant le port le plus contaminé et le port de Biganos comme celui le moins pollué parmi les ports étudiés.

En ce qui concerne la qualité des sédiments portuaires de surface en terme de contamination par les composés organostanniques, tous les sédiments exceptés ceux des ports d'Arcachon et de Fontainevieille, ont des concentrations en MBT et DBT systématiquement supérieures aux concentrations en TBT. Le DBT est l'espèce prépondérante dans les sédiments des ports de La Teste (13 ng.g⁻¹), de La Vigne (6 ng.g⁻¹), de Larros (11 ng.g⁻¹) et du Betey (15 ng.g⁻¹). Alors que le MBT prédomine dans les sédiments des autres ports. Seul le port du Teich enregistre des concentrations égales en DBT et en TBT (5 ng.g⁻¹).

D'autre part, l'ensemble des données indique que 75% des concentrations en TBT et en DBT sont inférieures ou égales à 13 ng.g⁻¹, et inférieures à 15 ng.g⁻¹ pour le MBT (Tableau 25). Les concentrations moyennes enregistrées pour les ports d'Arcachon (port de plaisance, petit port de plaisance et port de travail) et de Fontainevieille sont largement supérieures à ces valeurs. En effet, les sédiments du port de plaisance enregistrent des concentrations moyennes en MBT, DBT et TBT qui sont respectivement de 58, 136 et 177 ng.g⁻¹. Les concentrations des sédiments du port de travail sont de 29 ng.g⁻¹ pour le MBT, 80 ng.g⁻¹ pour le DBT, et 109 ng.g⁻¹ pour le TBT. Les concentrations des sédiments du petit port de plaisance sont très nettement inférieures puisqu'elles sont de 25 ng.g⁻¹ pour le DBT et 41 ng.g⁻¹ pour le TBT. Le MBT n'y a pas été détecté. Les concentrations moyennes mesurées dans les sédiments du port de Fontainevieille, sont de 16 ng.g⁻¹ pour le MBT, 19 ng.g⁻¹ pour le DBT et 66 ng.g⁻¹ pour le TBT. Ces concentrations sont inférieures aux concentrations mesurées dans les sédiments des ports de plaisance et de travail d'Arcachon. Les valeurs mesurées pour ces deux zones portuaires sont donc atypiques par rapport à l'ensemble des valeurs pour lesquelles la moyenne est de 14 ng.g⁻¹ pour le MBT, 18 ng.g⁻¹ pour le DBT et 23 ng.g⁻¹ pour le TBT. De plus, la médiane relative à l'ensemble des valeurs de concentration de surface des ports étudiés est systématiquement inférieure à la moyenne enregistrée pour chaque composé butylé avec 11 ng.g⁻¹ pour le MBT, 6 ng.g⁻¹ pour le DBT et 6 ng.g⁻¹ pour le TBT.

Par ailleurs, l'analyse de l'ensemble de ces données permet de classer les différents ports en fonction de la qualité des sédiments de surface, du niveau de contamination en TBT le plus faible au niveau de contamination le plus élevé (Figure 47). Les zones dont les sédiments de surface sont les moins pollués sont les ports de Biganos avec une concentration moyenne en TBT de 1 ng.g⁻¹. Les sédiments des ports d'Audenge, de la Barbotière, de La Vigne, de Pirailan, de Cassy, du Teich, de Meyran et de Canal ont une concentration moyenne en TBT de 3 ng.g⁻¹. Les sédiments des ports d'Arès et de Larros enregistrent des concentrations moyennes de 7 ng.g⁻¹. Les sédiments de surface des ports du Betey, de La Teste, de La Hume et d'Andernos ont un niveau de pollution moyen de 11 ng.g⁻¹. La pollution

moyenne du petit port de plaisance d'Arcachon est de 41 ng.g⁻¹. Les sédiments de surface du port de Fontainevieille ont une pollution moyenne de 61 ng.g⁻¹. Les sédiments des ports de travail et de plaisance d'Arcachon sont ceux où le niveau de pollution est le plus élevé avec respectivement 109 et 177 ng.g⁻¹.

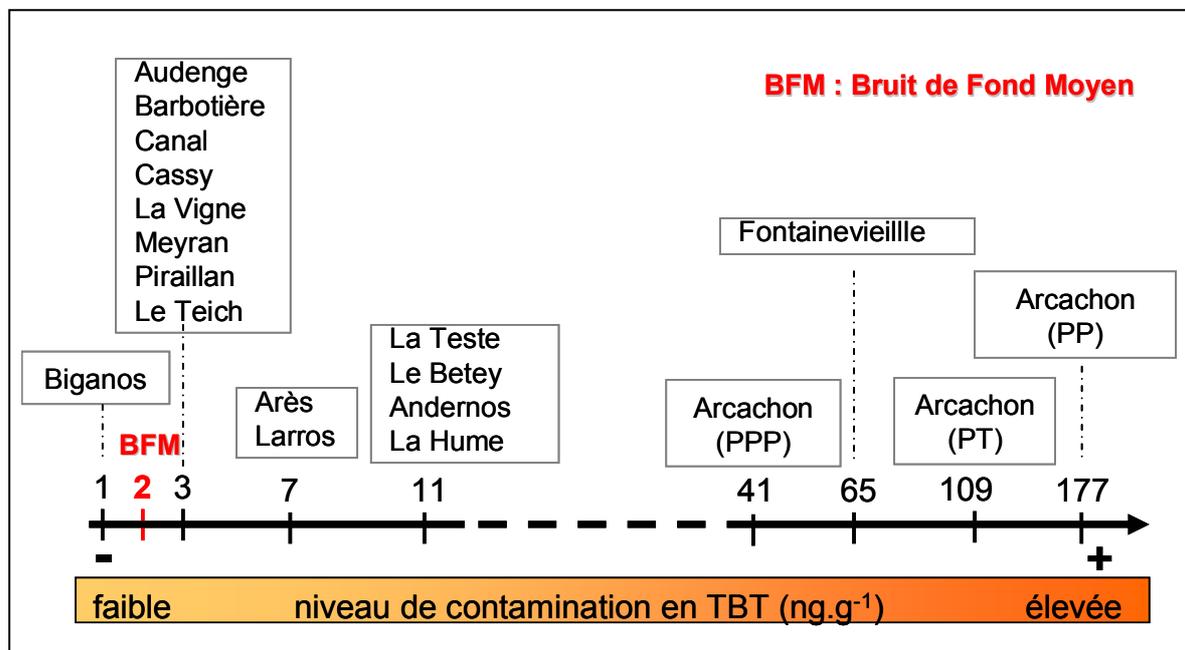


Figure 47: Classification des zones portuaires étudiées en fonction de la qualité des sédiments de surface. Concentration en TBT (ng.g⁻¹) dans les sédiments de surface portuaire.

Les sédiments des ports d'Arcachon et de Fontainevieille dont le niveau de pollution est élevé sont constitués à plus de 98% de particules fines et sont assez riches en matière organique (4 % de carbone organique) et en composés soufrés (2%). Les sédiments des ports de La Teste, du Bety, d'Andernos et de La Hume dont le niveau de pollution moyen est de 11 ng.g⁻¹ ont des caractéristiques sédimentaires différentes. Les deux premiers ont une sédimentation fine, riche en matière organique et en composés soufrés alors que les deux autres ont une sédimentation moins fine. Le port d'Andernos est caractérisé par des sédiments de sables fins (64% de particules inférieures à 63µmm) avec présence de matière organique et de composés soufrés (3 % de carbone organique, 1% de soufre). Le port de La Hume en revanche est caractérisé par des sédiments de sables moyens avec peu de matière organique et de composés soufrés (1,4% de carbone organique, 0,4 % de soufre).

Les sédiments du port d'Arès et de Larros ont des granulométries différentes (sables moyens pour Arès et sables fin pour Larros) mais ont des teneurs en matière organique et en composés soufrés similaires. Les ports dont la concentration moyenne est de 3 ng.g⁻¹ peuvent être classés en deux groupes : Audenge, La Vigne et Le Teich dont les sédiments sont contiennent de 80 % de particules inférieures à

63 μm , de la matière organique et des composés soufrés (entre 3 et 7 % de carbone organique, entre 1 et 2 % de soufre). Les autres ports, tous ostréicoles, sont caractérisés par des sédiments dont 60% des particules sont supérieures à 63 μm avec des teneurs variables en matière organique et en soufre (entre 1 et 3 % de carbone organique, entre 0,4 et 1,4 % de soufre).

Ces résultats montrent la complexité de la répartition des organoétains dans les sédiments puisque ces composés sont mesurés à la fois dans des sédiments silteux riches en matière organique et en composés soufrés, caractéristiques des zones portuaires confinées où l'hydrodynamique est faible, comme c'est le cas des ports de plaisance, et à la fois dans des sédiments sableux contenant peu ou pas de matière organique, caractéristique de la majorité des ports ostréicoles du Bassin d'Arcachon (exception faite du port de La Teste dont la sédimentation est silteuse et riche en matière organique et en composés soufré).

1.3 Les carottes sédimentaires

1.3.1 Localisation

La localisation des stations est rappelée à la Figure 48 et l'emplacement des carottes dans chaque zone portuaire est présentée à la Figure 49.



Figure 48: Localisation des stations de prélèvements par carottages.

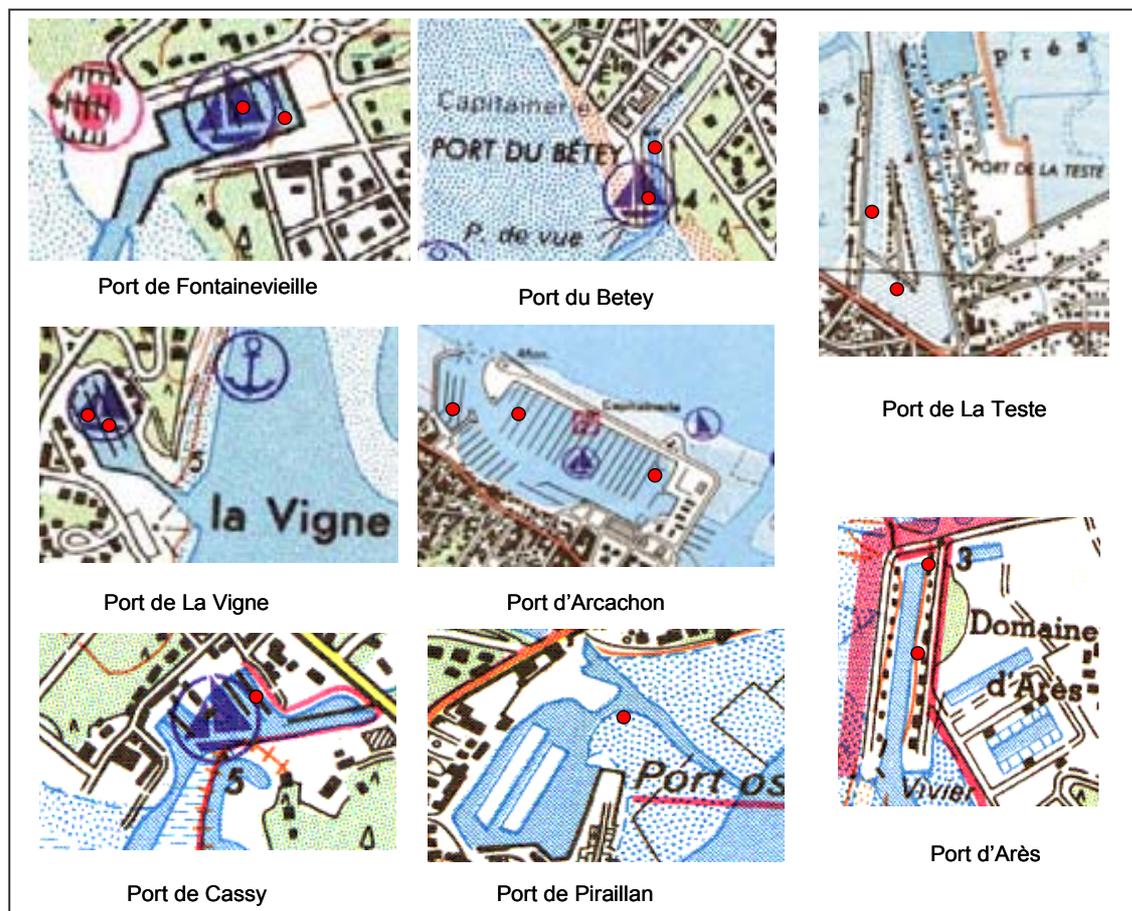


Figure 49: Localisation des carottages portuaires

Rappel : Cinq zones portuaires ont été échantillonnées en fonction de leur situation (2 stations au sud, 2 stations à l'est et 1 station à l'ouest), de leur intérêt économique (port de plaisance ou port ostréicole) et de leur envasement. Dans chaque port, deux carottes ont été réalisées à l'exception du petit port de plaisance d'Arcachon où une seule carotte a été prélevées. Ce premier échantillonnage a permis une étude approfondie du point de vue de la géochimie, avec un pas d'échantillonnage faible afin de définir des profils de contamination.

De plus, dans le cadre d'une étude élargie à de futurs dragages, des prélèvements supplémentaires ont été réalisés dans des ports susceptibles d'être concernés par de telles opérations. Il s'agit des ports de Cassy (zone de plaisance) et des ports ostréicoles d'Arès et de Pirailan. Compte tenu de l'objectif de ces prélèvements qui était d'évaluer la pollution de la zone portuaire concernée, l'échantillonnage des carottes prélevées n'a pas été le même que celui décrit précédemment. Chaque carotte a été découpée en trois ou quatre parties, chaque partie a été homogénéisée puis un échantillon moyen a été prélevé pour être analysé. Il y a donc, en fonction de la profondeur carottée, en moyenne 3 échantillons par carotte. Les aspects techniques et les différents types d'échantillonnages sont expliqués dans le chapitre sur les moyens techniques mis en oeuvre dans cette étude.

Afin de faciliter la lisibilité des histogrammes, un code d'identification basé sur les initiales du lieu de prélèvement, a été affecté à chaque échantillon. Le domaine d'activité de chaque port ainsi que le lieu de prélèvement et le code d'identification de l'échantillon sont indiqués dans le Tableau 26.

Nom du port	spécificité	Capacité d'accueil	Lieu de prélèvement	Code d'identification
Port d'Arcachon	Plaisance		Traque P Traque B Petit port de plaisance	PATP PATB PPPA
Port d'Arès	Ostréiculture		Fond du port ostréicole	A
Port du Betey	Plaisance		Fond et entrée	PBC3,P BC4
Port de Cassy	Plaisance			C
Port de Fontainevieille	Plaisance		Traque A, Traque C	PFA PFC
Port de La Vigne	Plaisance		Traque 1 Traque 2	PVC1 PVC2
Port de La Teste	Ostréiculture, pêche		Traque Ouest Traque Sud	PTC8 PTC10
Port de Pirailan	Ostréiculture			P

Tableau 26: Spécificité des zones portuaires

1.3.2 Résultats

Afin de visualiser les concentrations moyennes en butylétains dans les sédiments des différentes zones portuaires étudiées, des graphiques (histogrammes) sont présentée à la Figure 50.

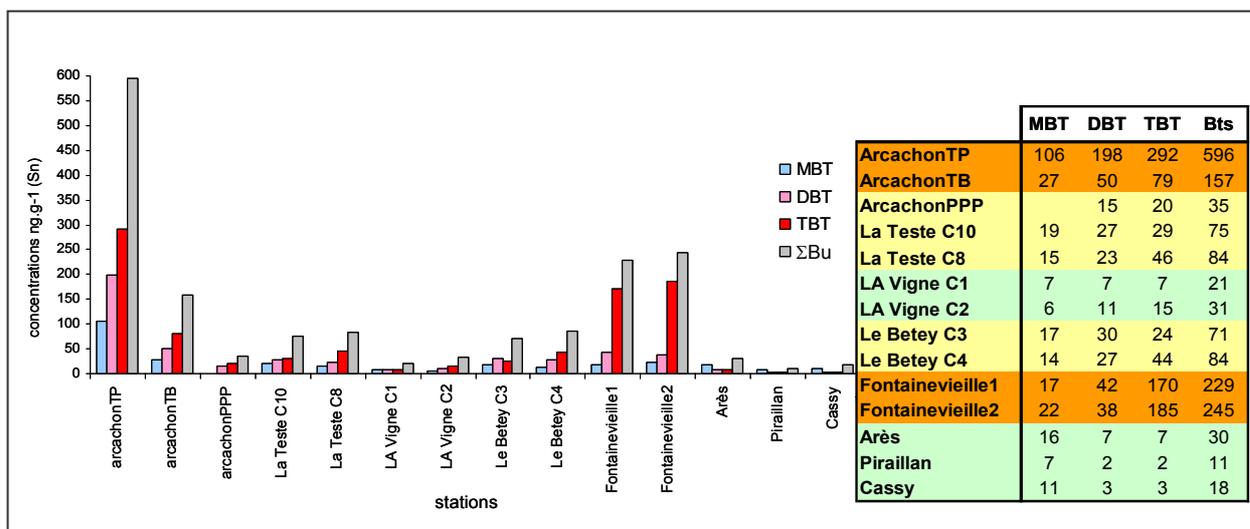


Figure 50: Concentrations moyennes dans la colonne sédimentaire de chaque zone portuaire étudiée

Les histogrammes indiquent les concentrations en mono, di et tributylétains et la somme de ces espèces. Un tableau de données indiquant les valeurs moyennes pour chaque espèces butylées et la somme de ces espèces est également présenté. D'autre part, la composition granulométrique moyenne ainsi que le taux moyen de carbone organique et de soufre par zone portuaire, sont présentés à la Figure 51.

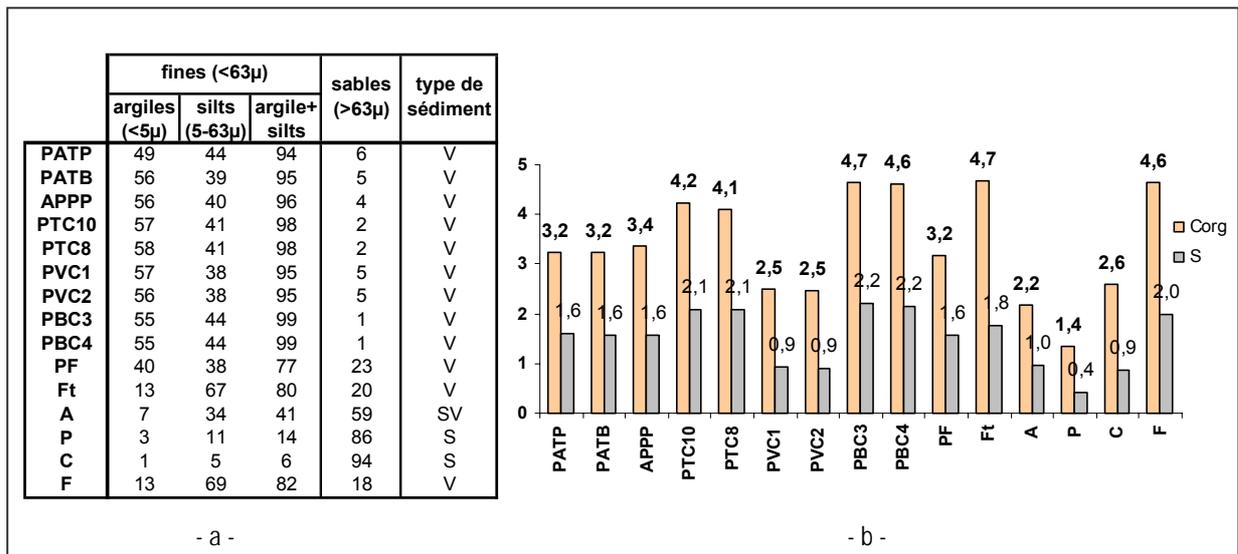


Figure 51: - a) Granulométrie moyenne et - b) pourcentages moyens de C_{org} et de S par carotte sédimentaire.

Les histogrammes de concentrations de la Figure 12 montrent une prédominance du TBT pour la plupart des sédiments carottés à l'exception des ports d'Arès, de Cassy et de Pirailan pour lesquels le MBT est l'espèce dont la concentration est la plus élevée. Deux carottes font également exception : la carotte C1 du port de La Vigne qui enregistre des concentrations égales pour les 3 espèces (7 ng.g⁻¹) et la carotte C3 du port du Bety qui enregistre des concentrations supérieures en DBT (30 ng.g⁻¹ pour le DBT et 24 ng.g⁻¹ pour le TBT).

Par ailleurs, les sédiments sont vaseux dans la plupart des ports avec en moyenne entre 80 et 99 % de particules inférieures à 63µmm. Seuls les ports d'Arès, de Pirailan, de Cassy se distinguent par leurs caractéristiques sédimentaires. En effet, les sédiments du port d'Arès sont sablo-vaseux (41% de particules <63µm et 59% de particules >63µm) avec un taux moyen de matière organique (2,2 % de C_{org}). Les ports de Pirailan et de Cassy sont constitués à 86 et 94% de sable (particules >63µm) avec une composante organique plus forte pour le port de Cassy (2,6 % de C_{org}) que pour le port de Pirailan. (1,4 % de C_{org}).

Les zones portuaires de plaisance d'Arcachon et de Fontainevieille se distinguent par leurs concentrations moyennes élevées en TBT avec des concentrations moyennes respectives de 185 et

178 ng.g⁻¹. Les sédiments de ces ports sont vaseux (entre 80 et 96 % de particules < 63µmm) et riches en matière organique (entre 3,2 et 4,6 % de C_{org}) et en composés soufrés (entre 1,6 et 2% de S).

Les sédiments du petit port de plaisance d’Arcachon, du port de La Teste et du port du Bety ont des concentrations moyennes comprises entre 20 et 45 ng.g⁻¹. Enfin, les sédiments des ports d’Arès, de La Vigne, de Pirailan et de Cassy ont des concentrations moyennes sont comprises entre 3 et 15 ng.g⁻¹ avec une concentration moyenne de 6,5 ng.g⁻¹ pour ces quatre ports.

Compte tenu de ces résultats, il est possible de faire des regroupements entre ces différentes zones selon leur niveau moyen de pollution. Trois groupes distincts de zones portuaires peuvent être mis en évidence (Figure 52) :

- **Groupe 1** : pollution faible avec une moyenne de 7 ng.g⁻¹ pour les ports d’Arès, de La Vigne, de Pirailan et de Cassy
- **Groupe 2** : pollution moyenne avec une concentration moyenne de 33 ng.g⁻¹ pour les ports du Bety, de La Teste et le petit port de plaisance d’Arcachon
- **Groupe 3** : pollution élevée avec une concentration moyenne de 178 et 186 ng.g⁻¹ respectivement pour les ports d’Arcachon et de Fontainevieille.

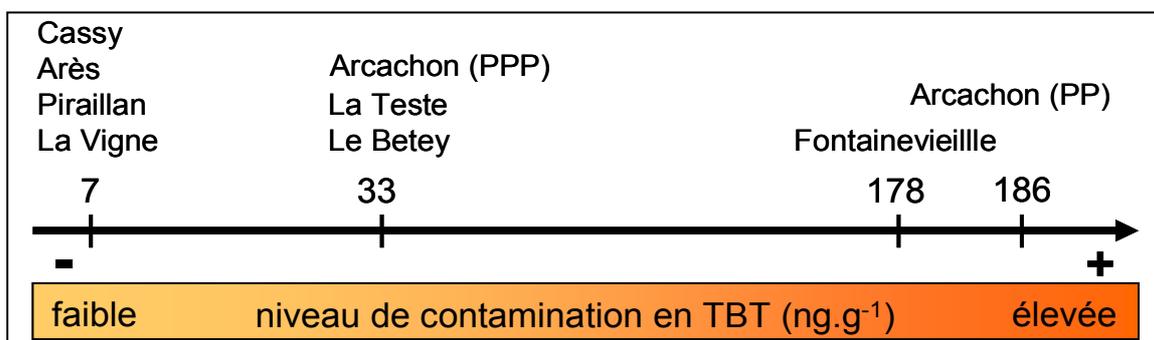


Figure 52: Classification des zones portuaires étudiées en fonction de la qualité des sédiments en profondeur.

1.3.3 Profils de concentration

Les profils de concentrations du MBT, du DBT et du TBT dans les sédiments portuaires de chaque zone étudiées sont présentés à la Figure 53. Pour chaque profil, les principales données statistiques relatives aux valeurs de concentrations de ces espèces sont précisées dans le Tableau 27. Chaque tableau est présenté dans le même ordre que les profils de contamination de la Figure 53.

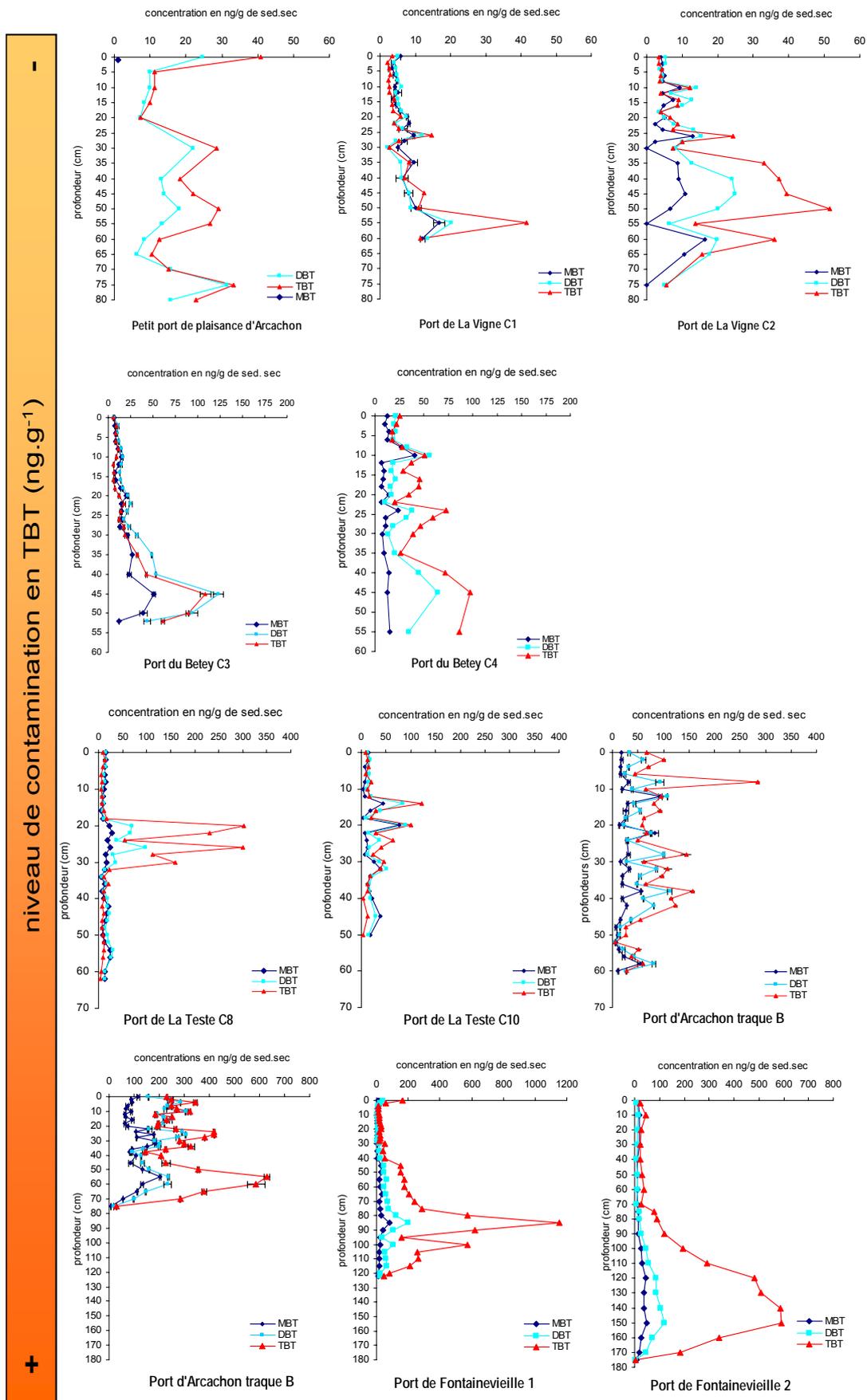


Figure 53: Profils de concentrations des organoétains dans la colonne sédimentaire des différentes zones portuaires étudiées

Arcachon ppp				La Vigne C1				La Vigne C1			
n=15	MBT	DBT	TBT	n=22	MBT	DBT	TBT	n=24	MBT	DBT	TBT
min	-	7	7	min	3	4	2	min	2	4	4
max	-	32	41	max	17	20	42	max	17	20	52
moy	-	15	20	moy	7	7	7	moy	6	11	15
écartype	-	7	10	écartype	3	4	9	écartype	4	7	14

Le Betey C3				Le Betey C4			
n=21	MBT	DBT	TBT	n=20	MBT	DBT	TBT
min	6	7	6	min	7	10	17
max	51	123	109	max	40	65	98
moy	17	30	24	moy	14	27	44
écartype	11	29	29	écartype	8	14	23

La Teste C8				La Teste C10				Arcachon Traque B			
n=31	MBT	DBT	TBT	n=23	MBT	DBT	TBT	n=29	MBT	DBT	TBT
min	6	7	4	min	7	9	4	min	7	5	6
max	28	98	302	max	77	89	123	max	93	113	286
moy	15	23	46	moy	19	27	29	moy	27	50	79
écartype	6	20	85	écartype	17	21	30	écartype	21	30	53

Arcachon Traque P				Fontainevieille Traque A				Fontainevieille Traque C			
n=28	MBT	DBT	TBT	n=20	MBT	DBT	TBT	n=35	MBT	DBT	TBT
min	7	18	30	min	9	2	5	min	5	8	13
max	205	306	629	max	49	120	589	max	83	200	1153
moy	106	198	292	moy	22	38	185	moy	17	42	170
écartype	46	69	123	écartype	12	37	206	écartype	15	42	237

Tableau 27: Détails sur les valeurs de concentrations (minimale, maximale, moyenne, écartype) par profil

1.3.4 Description des profils de concentration par zone portuaire

1.3.4.1 Port d'Arcachon

La localisation des carottes est rappelée à la Figure 54 et les profils de concentrations en MBT, DBT et TBT enregistrés pour chaque carotte sédimentaire sont présentés à la Figure 55. Ces profils indiquent les concentrations (en ng.g⁻¹) de chaque espèce butylée en fonction de la profondeur (en cm).

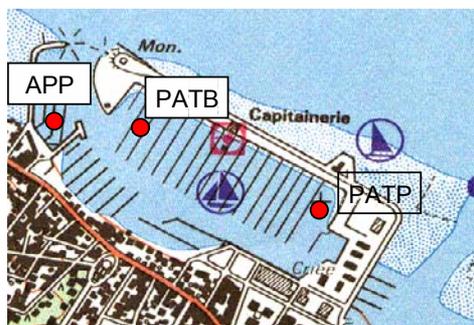


Figure 54: Localisation des carottes dans le port d'Arcachon

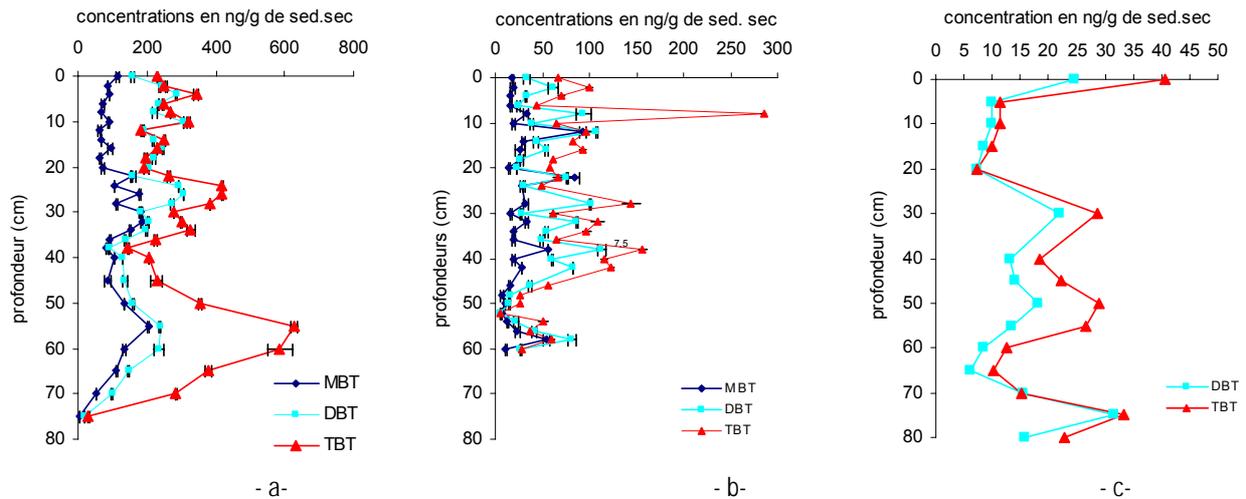


Figure 55: Profils de concentrations en organoétains a) Traque P ; b) Traque B ; c) petit port de plaisance (Traque 2)

Les profils de concentrations montrent l'existence d'une contamination en organoétains dans les sédiments portuaires du port de plaisance d'Arcachon sur 70 à 80 cm de profondeur avec une contamination plus forte dans le fond du port (Traque P). D'autre part, les répartitions du MBT, du DBT et du TBT sont très différentes selon les profils ce qui traduit une hétérogénéité dans la répartition spatiale de la contamination en profondeur et en surface.

✓ Traque P

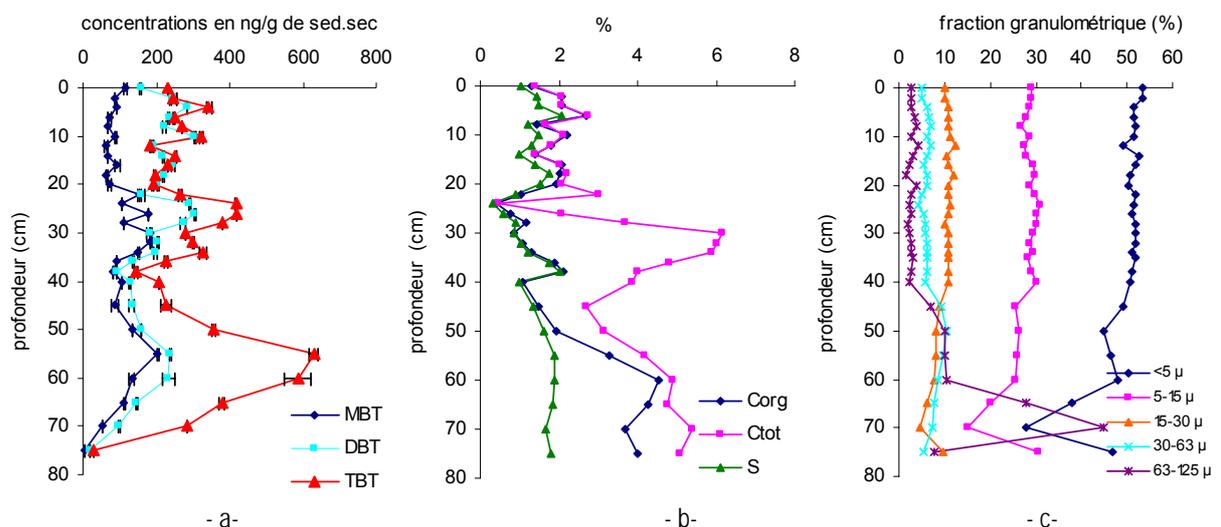


Figure 56: Traque P : profils - a) de concentrations des OT - b) du taux de carbone et de soufre - c) de la répartition granulométrique

Le profil de la traque P montre une répartition des concentrations en organoétains qui suit la sédimentation et met en évidence des pics de concentration à différentes profondeurs (Figure 56 a).

élevée en TBT (286 ng.g^{-1}) est enregistrée à 8 cm de profondeur. Cette valeur a été confirmée par une seconde analyse de l'échantillon.

La variation des concentrations sur toute la colonne sédimentaire peut être la conséquence directe d'activités de dragage. En effet, le port de plaisance a été dragué à 10 reprises entre 1962 et 2000. Le dernier dragage de la zone de prélèvement date de 1994 mais les dragages récents des zones alentours ont pu entraîner une perturbation des sédiments en surface (nouveau dépôt de particules sédimentaires remobilisées par le dragage). Cela pourrait expliquer entre autres, les concentrations moyennes de surface (0-5 cm) de 42 ng.g^{-1} pour le DBT et de 80 ng.g^{-1} pour le TBT. De plus, malgré les derniers dragages de la zone échantillonnée datant de 1992 et de 1994, au cours desquels un volume de $11\,470 \text{ m}^3$ de sédiments a été extrait sur une surface de 21120 m^2 et une hauteur de 54 cm, des concentrations importantes en TBT perdurent sur toute la profondeur de la carotte sédimentaire.

Les profils des concentrations des paramètres géochimiques (C_{org} , C_{tot} et S) (Figure 19b) montrent des valeurs en S quasiment constante sur toute la hauteur de sédiment. Par contre, les teneurs en C_{org} et en C_{tot} varient respectivement entre 4 et 3 % et entre 4,4 et 3,8 %, de la surface à la base de la carotte sédimentaire. Les concentrations moyennes en C_{org} , C_{tot} et en S sont de 3,2 %, 3,9 % et 1,6 % respectivement.

Les profils granulométriques des particules $<5 \mu\text{m}$, $< 63 \mu\text{m}$ et entre 63 et $125 \mu\text{m}$ montrent des variations dans la répartition de ces particules en fonction de la profondeur. Bien qu'il soit difficile d'établir d'après la visualisation graphique, une similitude dans la variation de la distribution granulométrique et la distribution des organoétains, il est facile de supposer que ces variations sont le fait des activités de dragages et de la remobilisation des sédiments que cela entraîne.

✓ Petit port de plaisance

Le profil enregistré dans le petit port de plaisance montre que les concentrations en DBT et en TBT fluctuent avec la profondeur mais leurs valeurs sont du même ordre de grandeur compris entre 10 et 30 ng.g^{-1} . Les concentrations moyennes pour le DBT et le TBT sont de 15 ng.g^{-1} et 20 ng.g^{-1} respectivement. Les concentrations enregistrées pour le MBT sont inférieures à la limite de détection. Sur les 60 premiers cm, le C_{org} , le C_{tot} et le S ainsi que la répartition granulométrique ne sont pas corrélés avec la distribution des organoétains. En revanche, à partir de 60 cm de profondeur, les concentrations en DBT et TBT, les taux de le C_{org} et de, le C_{tot} et les particules inférieures à $5 \mu\text{m}$ évoluent dans le même sens et de façon corrélée.

Enfin, globalement l'ensemble des valeurs mesurées est largement inférieur aux valeurs enregistrées pour le port de plaisance

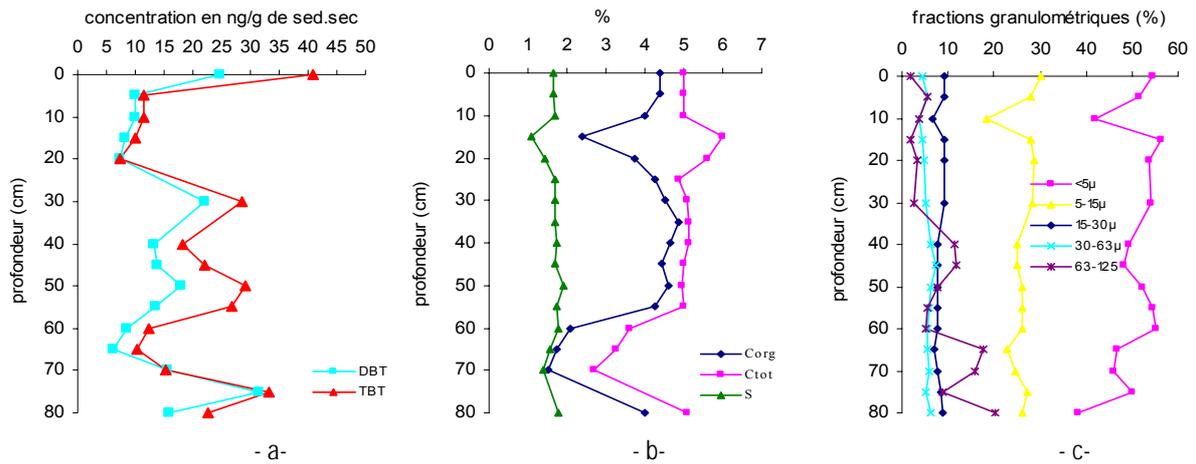


Figure 58: Petit port de plaisance, profils - a) de concentrations des OT - b) du taux de carbone et de soufre - c) de la répartition granulométrique

Cette étude du bassin portuaire d'Arcachon a permis de mettre en évidence une grande variabilité de la contamination d'une zone à l'autre du port. Les résultats obtenus montrent que le fond du port de plaisance (entre les traques P et R) est la zone la plus contaminée des trois zones étudiées avec des valeurs moyennes en TBT, en surface et en profondeur, environ 3 fois plus élevées que pour la zone face à la capitainerie et 12 fois plus élevées que les concentrations entre les traques 1 et 2 du petit port de plaisance. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus pour les prélèvements de surface présentés précédemment. Enfin, un historique des concentrations de surface et un historique des concentrations en profondeur enregistrées au cours de la dernière décennie pour le port d'Arcachon, sont présentés dans le Tableau 28 et le Tableau 29 (à la fin de ce chapitre).

Sites	MBT ng.g ⁻¹	DBT sed	TBT sec	Granulo métrie	Méthode analytique	dates de prélèvements	Auteurs
Port de plaisance							
zone carenage (n=2)	18	190	1000	vase	?	2001	IEEB
Traque P-R (n=2)	6	30	170	vase	?	2001	IEEB
Proche traque R (n=2)	5,8	32	180	vase	?	2001	IEEB
Traque P-R	30	171	655	vase	?	2002	CREOCEAN
zone carenage (n=3)	16	75	430	vase	?	2001	CREOCEAN
Traque T-R (n=8)	4,3	51	190	vase	?	oct-00	IEEB, REPOM
Traque T-R (n=8)	15	53	141	vase	?	sept-03	IEEB, REPOM
zone carenage (n=2)	209 ± 21	219 ± 17	239 ± 21	vase	GC-MIP-AED	mai-01	Devier, 2003
zone carenage (n=2)	912 ± 78	639 ± 30	680 ± 53	vase	GC-MIP-AED	juin-01	Devier, 2003
zone de carenage	2460	530	600	vase	GC-MIP-AED	avr-97	Amouroux <i>et al</i> , 2000
zone de carenage	380	2720	2030	sable	GC-MIP-AED	avr-97	Amouroux <i>et al</i> , 2000
Station essence	330 ± 13	342 ± 19	361 ± 12	vase	GC-MIP-AED	mai-01	Devier, 2003
Station essence	369 ± 29	346 ± 15	429 ± 31	vase	GC-MIP-AED	juin-01	Devier, 2003
Capitainerie	250	150	160	vase	HG-GC-QFAAS	sept-90	Sarradin, 1993
Capitainerie	240	200	350	vase	HG-GC-QFAAS	oct-91	Sarradin, 1993
Traque P	98 ± 16	229 ± 15	275 ± 21	vase	GC-MIP-AED	fev-2002	cette étude
Traque B	17 ± 1	43 ± 3	80 ± 15	vase	GC-MIP-AED	fev-2002	cette étude
Petit port de plaisance							
Traques 1,2,3, 6-7 (n=4)	<3	8	43	vase	?	oct-00	IEEB, REPOM
Traques 1,2,3, 6-7 (n=4)	62	<6	53	vase	?	sept-03	IEEB, REPOM
Traque 2	-	17 ± 1	26 ± 3	vase	GC-MIP-AED	fev-2002	cette étude
Port de pêche							
ech. Moy (n=4)	< 3	25	130	vase	?	oct-00	IEEB, REPOM
ech. Moy (n=4)	27	50	143	vase	?	sept-03	IEEB, REPOM

Tableau 28: Historique des concentrations de surface du port d'Arcachon entre 1993 et 2001

1.3.4.2 Port de La Teste

La localisation des carottes est rappelée à la Figure 59 et les profils de concentrations en MBT, DBT et TBT enregistrés pour chaque carotte sédimentaire sont présentés à la Figure 60. Ces profils indiquent les concentrations (en ng.g⁻¹) de chaque espèce butylée en fonction de la profondeur (en cm). Les profils de concentrations du C_{org}, du C_{tot} et du S et la répartition granulométriques sont présentés pour à la Figure 23 et à la Figure 24 pour les carottes C8 et C10 respectivement.

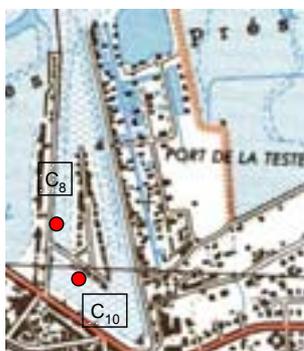


Figure 59: Localisation des carottes dans le port de La Teste

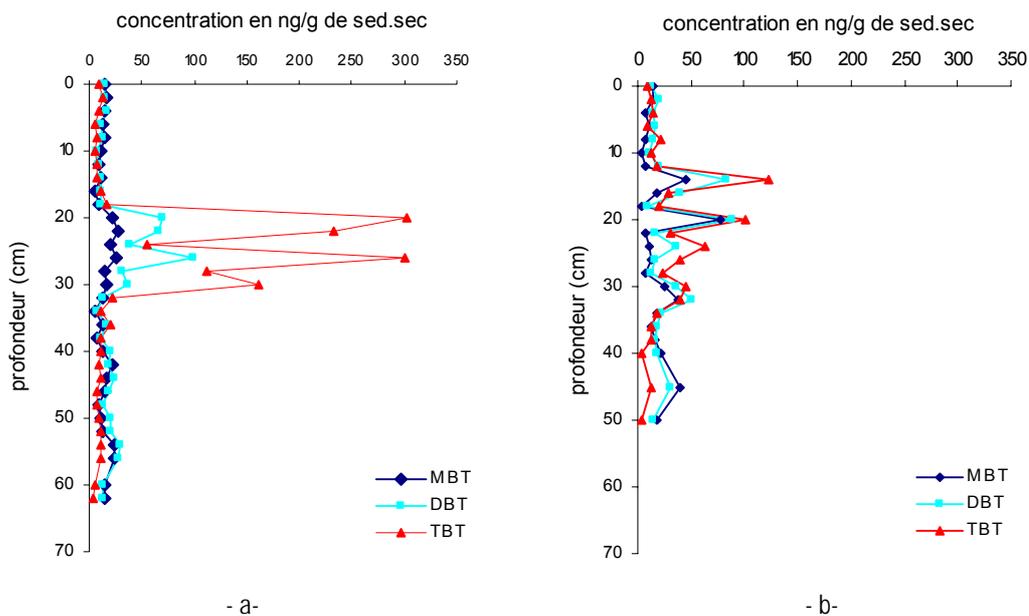


Figure 60: Profils de concentration dans la colonne sédimentaire de La Teste a) carotte C8 b) carotte C10

Les profils de concentrations montrent l'existence d'une contamination en organoétains dans les sédiments portuaires du port de La Teste avec des concentrations moyennes du même ordre de grandeur pour le MBT et le TBT et 1,5 fois plus élevée en TBT pour la carotte C8. De plus, chaque profil sédimentaire est marqué par une zone de concentrations plus élevées que la moyenne et très localisées en profondeur. Cette zone de concentration plus élevée se situe entre 18 et 32 cm de profondeur pour la carotte C8 avec une concentration moyenne en TBT de 169 ng.g⁻¹. Le TBT est l'espèce prépondérante par rapport aux deux autres espèces pour lesquelles les concentrations moyennes respectives sont de 20 et 50 ng.g⁻¹. Pour la carotte C10 les concentrations plus élevées se situent entre 14 et 32 cm de profondeur avec des concentrations moyennes de 25 ng.g⁻¹ pour le MBT, 39 ng.g⁻¹ pour le DBT et 51 ng.g⁻¹ pour le TBT. L'écart moyen entre le TBT et ses composés de dégradation n'est pas aussi marqué que pour la carotte C8.

Enfin, pour les deux profils, le TBT est l'espèce prépondérante dans la zone de contamination plus élevée et de part et d'autre de cette zone, le DBT est l'espèce prépondérante. Ceci peut s'expliquer par une différence des cinétiques de dégradation du TBT, qui est plus lente dans la zone de contamination élevée.

✓ Carotte C8

Les profils de concentrations en organoétains, des paramètres géochimiques et de la granulométrie sont présentés à la Figure 61.

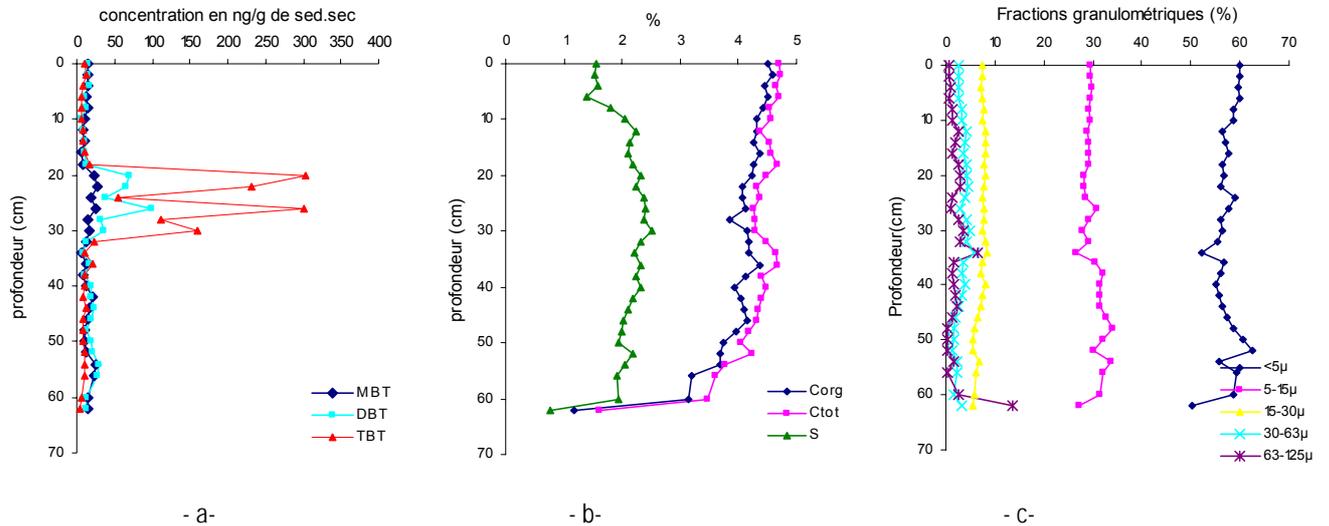


Figure 61: Profils enregistrés pour les sédiments de la carotte C8 - a) concentrations des OT - b) taux de carbone et de soufre - c) répartition granulométrique

Les sédiments de la carotte C8 enregistrent des concentrations moyennes de 15 ng.g^{-1} en MBT, de 23 ng.g^{-1} en DBT et de 46 ng.g^{-1} en TBT avec une zone de concentration plus élevée, localisée entre 18 et 32 cm de profondeur. De part et d'autre cette zone, les concentrations en MBT, DBT et TBT sont constantes. Sur les 18 premiers cm, les concentrations sont en moyenne de 12 ng.g^{-1} pour le MBT et le DBT et 9 ng.g^{-1} pour le TBT. A partir de 32 cm de profondeur, les concentrations moyennes sont de 14 ng.g^{-1} en MBT, de 18 ng.g^{-1} en DBT et 10 ng.g^{-1} en TBT. Les profils du carbone et du soufre sont constants avec en moyenne 4 % pour le C_{org} , 4,3 % pour le C_{tot} et 2 % pour le S. Les sédiments sont caractérisés par une granulométrie fine avec plus de 90 % des particules $<63\mu\text{m}$ sur l'ensemble de la carotte avec une augmentation de la fraction sableuse à partir de 60 cm de profondeur.

D'après la visualisation graphique de la distribution des organoétains, des paramètres géochimiques et de la granulométrie au sein de la masse sédimentaire, il n'existe pas de corrélation.

✓ Carotte C10

Les profils de concentrations en organoétains, des paramètres géochimiques et de la granulométrie sont présentés à la Figure 62.

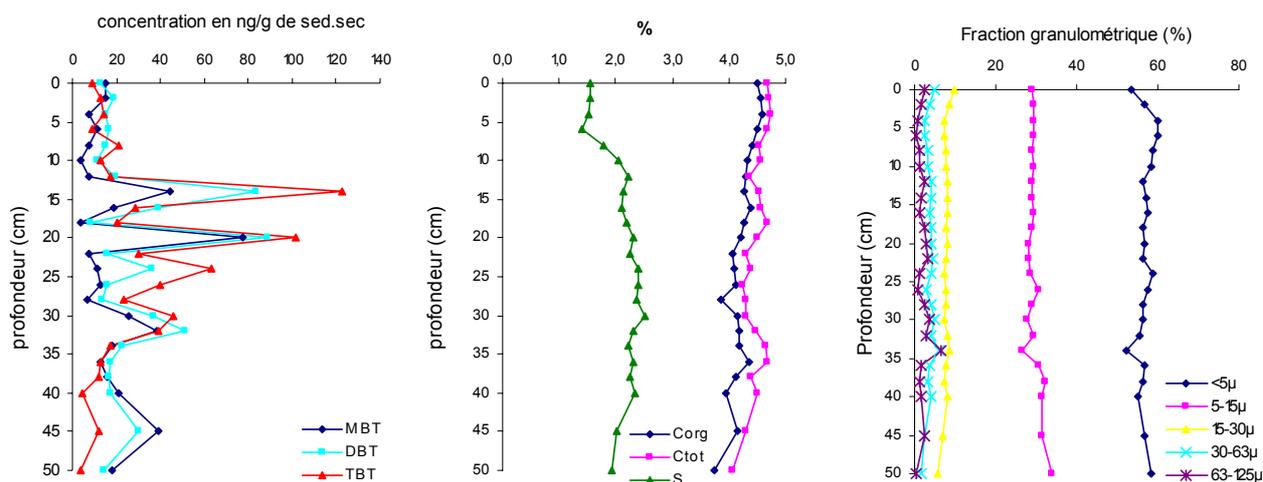


Figure 62: Profils enregistrés pour les sédiments de la carotte C8 - a) concentrations des OT - b) taux de carbone et de soufre - c) répartition granulométrique

Les sédiments de la carotte C10 enregistrent des concentrations moyennes de 19 ng.g⁻¹ en MBT, de 27 ng.g⁻¹ en DBT et de 29 ng.g⁻¹ en TBT avec une zone de concentration plus élevée, localisée entre 14 et 32 cm de profondeur. De part et d'autre cette zone, les concentrations en MBT, DBT et TBT sont constantes. Sur les 14 premiers cm, les concentrations sont en moyenne de 9 ng.g⁻¹ pour le MBT, de 16 ng.g⁻¹ pour le DBT et 14 ng.g⁻¹ pour le TBT. A partir de 34 cm de profondeur, les concentrations moyennes sont de 21 ng.g⁻¹ en MBT, de 20 ng.g⁻¹ en DBT et 10 ng.g⁻¹ en TBT. Les profils des paramètres géochimiques sont constants avec en moyenne 4,2 % pour le C_{org}, 4,5 % pour le C_{tot} et 2,1 % pour le S, valeurs similaires à celles obtenues pour les sédiments de la carotte C8. Les sédiments sont caractérisés par une granulométrie fine avec plus de 90 % des particules <63µm sur l'ensemble de la carotte.

Comme pour la carotte C8, la distribution des organoétains dans le sédiment n'est pas corrélée à celles du C_{org}, du C_{tot} et du soufre et ni même à la répartition granulométrique.

1.3.4.3 Port de Fontainevieille

La localisation des carottes est rappelée à la Figure 63 et les profils de concentrations en MBT, DBT et TBT enregistrés pour chaque carotte sédimentaire sont présentés à la Figure 64. Ces profils indiquent les concentrations (en ng.g⁻¹) de chaque espèce butylée en fonction de la profondeur (en cm). Les profils de concentrations du C_{org}, du C_{tot} et du S et la répartition granulométriques sont présentés à la Figure 65 et à la Figure 66 pour les carottes de la traque C et de la traque A respectivement.



Figure 63: Localisation des carottes dans le port de Fontainevieille

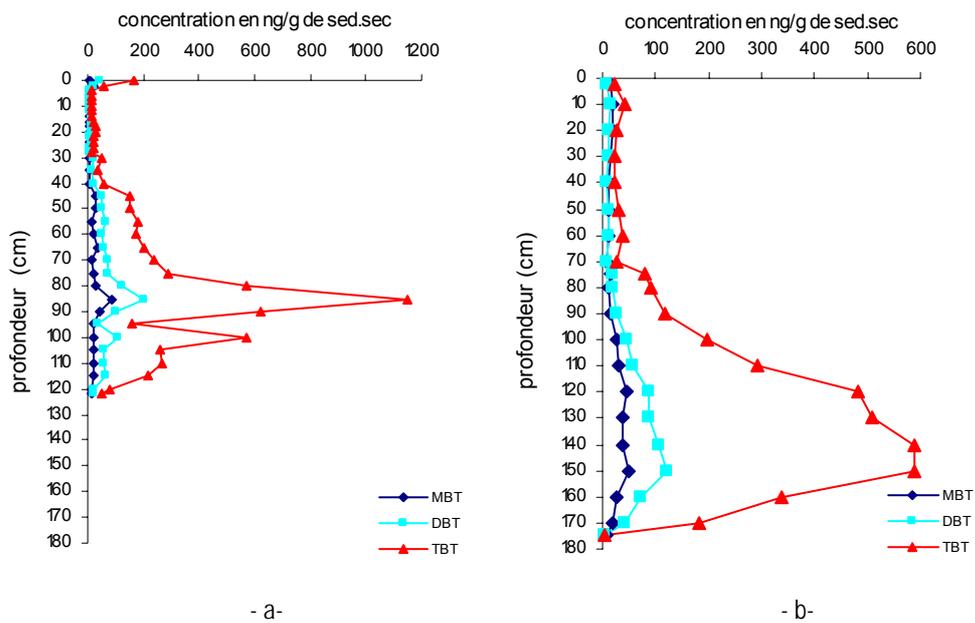


Figure 64: Profil de concentration dans la colonne sédimentaire du port de Fontainevieille - a) Traque C (PFC) - b) Traque A (PFA)

Les profils présentés à la Figure 64 montre l'existence d'une contamination en organoétains avec une augmentation progressive des concentrations avec la profondeur. Les deux profils sont marqués par des pics de concentration avec une très nette prépondérance du TBT dont la concentration atteint 1153 ng.g^{-1} à 85 cm de profondeur pour la carotte de la traque C et 589 ng.g^{-1} à 150 cm de profondeur pour la carotte de la traque A. Par ailleurs, le profil de la carotte C montre des concentrations assez élevées dans les sédiments de surface (0-5cm) avec en moyenne 112 ng.g^{-1} en TBT, sachant que la concentration en TBT mesurée dans les 2 premiers cm est de 165 ng.g^{-1} . Ces résultats ont été confirmés par trois séries d'analyses.

✓ Traque A

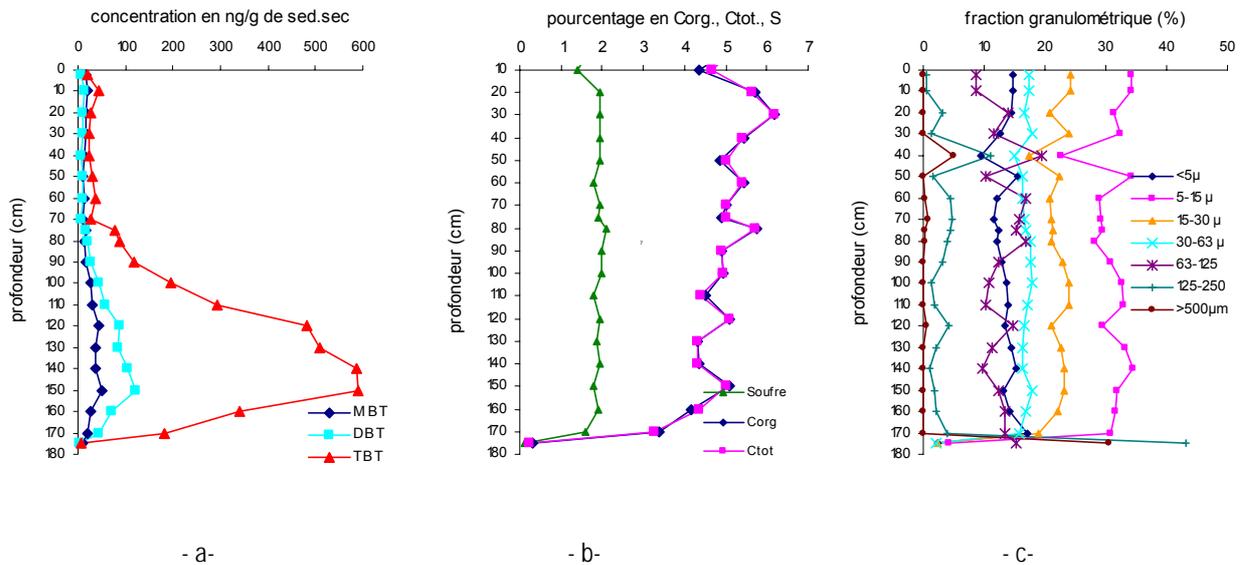


Figure 65: Traque A : profils - a) de concentrations des OT - b) du taux de carbone et de soufre - c) de la répartition granulométrique

Le profil de concentration de la traque A montre des valeurs quasi constantes pour les 3 espèces de la surface à 70 cm de profondeur avec en moyenne 14 ng.g⁻¹ pour le MBT, 10 ng.g⁻¹ pour le TBT et 29 ng.g⁻¹ pour le DBT. Les valeurs augmentent ensuite progressivement principalement pour le TBT, pour atteindre un pic de concentration de 589 ng.g⁻¹ à 150 cm de profondeur. Pour les deux autres espèces, les pics de concentrations sont beaucoup moins marqués avec 50 ng.g⁻¹ pour le MBT et 120 ng.g⁻¹ pour le DBT. Les concentrations rediminuent ensuite progressivement mais de manière très nette pour le TBT, jusqu'à 175 cm où les concentrations sont de 9 pour le MBT, 2 pour le DBT et de 5 ng.g⁻¹.

D'autre part, les paramètres géochimiques sont quasiment constants de la surface jusqu'à 150 cm de profondeur avec 5,1 % pour le C_{org}, et le C_{tot} et 1,9 % pour le S. Les teneurs en C_{org} sont quasiment égales à celle du C_{tot} sur toute la profondeur ce qui signifie que le carbone mesuré provient essentiellement de la matière organique. L'augmentation des teneurs en TBT ne semble donc pas corrélée aux variations du C_{org}. Néanmoins, les profils de concentrations en TBT et des teneurs en C_{org} et en C_{tot} sont similaires à partir de 150 cm de profondeur pour atteindre des minima à 175 cm de profondeur. La granulométrie est fine et dominée par les silts sur toute la profondeur avec une augmentation très nette des particules sableuse à la base de la carotte. Les observations in situ on montré du sable fin blanc à la base de la carotte. On peut noter une augmentation des particules sableuses à 40 cm de profondeur, ce qui ne semble pas avoir d'incidence sur distribution des organoétains à cette profondeur.

✓ Traque C

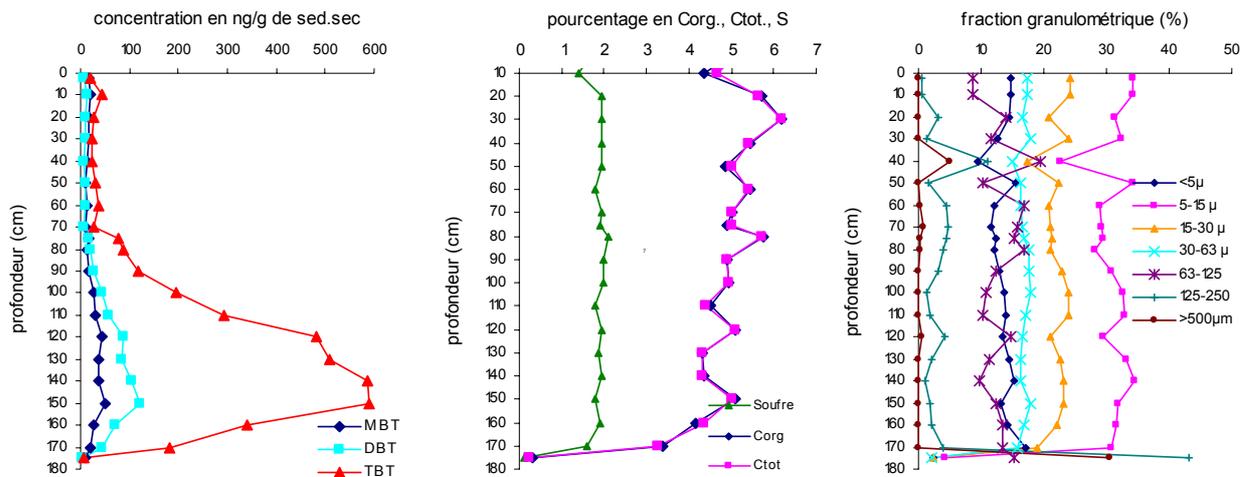


Figure 66: Traque C: profils - a) de concentrations des OT - b) du taux de carbone et de soufre - c) de la répartition granulométrique

Le profil de concentration de la traque C montre des valeurs assez élevées en surface pour le DBT et le TBT avec respectivement 41 ng.g^{-1} et 165 ng.g^{-1} . Ces valeurs diminuent très rapidement puis deviennent quasi constantes pour les 3 espèces entre 6 et 28 cm de profondeur, avec en moyenne 7 ng.g^{-1} pour le MBT, 11 ng.g^{-1} pour le TBT et 19 ng.g^{-1} pour le TBT. Les concentrations de TBT augmentent brutalement à partir de 30 cm de profondeur en passant de 16 ng.g^{-1} à 52 ng.g^{-1} . Elles augmentent ensuite par palier avec un premier entre 40 et 75 cm de profondeur où elles atteignent des valeurs de 287 ng.g^{-1} pour le TBT et 73 ng.g^{-1} pour le DBT. Un pic de concentration est enregistré à 85 cm de profondeur pour les trois espèces butylées avec 1153 ng.g^{-1} pour le TBT, 200 ng.g^{-1} pour le DBT et 83 ng.g^{-1} pour le MBT. Les concentrations diminuent ensuite avec un 2^{ème} pic de concentration pour le TBT de 574 ng.g^{-1} à 95 cm de profondeur. Les concentrations diminuent ensuite pour atteindre 12 ng.g^{-1} pour le MBT, 25 ng.g^{-1} pour le DBT et 48 ng.g^{-1} pour le TBT à 122 cm de profondeur. Le pic de concentration enregistré est probablement la conséquence d'une utilisation massive de peinture antifouling à base de TBT, au début des années 80. Seule la datation par le ^{210}PB et/ou par le ^{137}CS pourrait permettre de confirmer cette hypothèse à condition que les sédiments ne soient pas perturbés.

D'autre part, comme pour la carotte A, les teneurs en C_{org} sont quasiment égales à celle du C_{tot} sur toute la profondeur et ne varient que très faiblement. Les faibles variations enregistrées ne sont pas corrélées avec les variations des concentrations en organoétains. Comme le carbone, le soufre varie peu sur toute la profondeur avec une concentration moyenne égale à 2%. A la base de la carotte, les paramètres géochimiques diminuent très brutalement pour atteindre des teneurs entre 0,1 et 0,3%.

Les profils de concentrations des carottes A et C présentent des similitudes et des différences en terme du point de vue de la distribution des concentrations. Les concentrations enregistrées dans les sédiments de chaque carotte ont des profils de distribution similaires montrant une augmentation des concentrations avec la profondeur avec une prépondérance du TBT par rapport aux deux autres espèces. En revanche, les distributions des concentrations sont différentes d'un profil à l'autre car les pics de concentrations sont enregistrés à des profondeurs et des valeurs de concentration différentes. En effet, le pic enregistré dans les sédiments la carotte C est environ deux fois supérieur à celui de la traque A et à une profondeur moins importante : 1153 ng.g⁻¹ à 85 cm de profondeur pour la traque C et 589 ng.g⁻¹ à 150 cm de profondeur pour la traque A. Néanmoins, les moyennes des concentrations sont du même ordre de grandeur dans les sédiments des deux carottes et pour les trois espèces soit environ 20 ng.g⁻¹ pour le MBT, 40 ng.g⁻¹ pour le DBT et 190 ng.g⁻¹ pour le TBT.

1.3.4.4 Port du Betey



Figure 67: Localisation des carottes dans le port du Betey

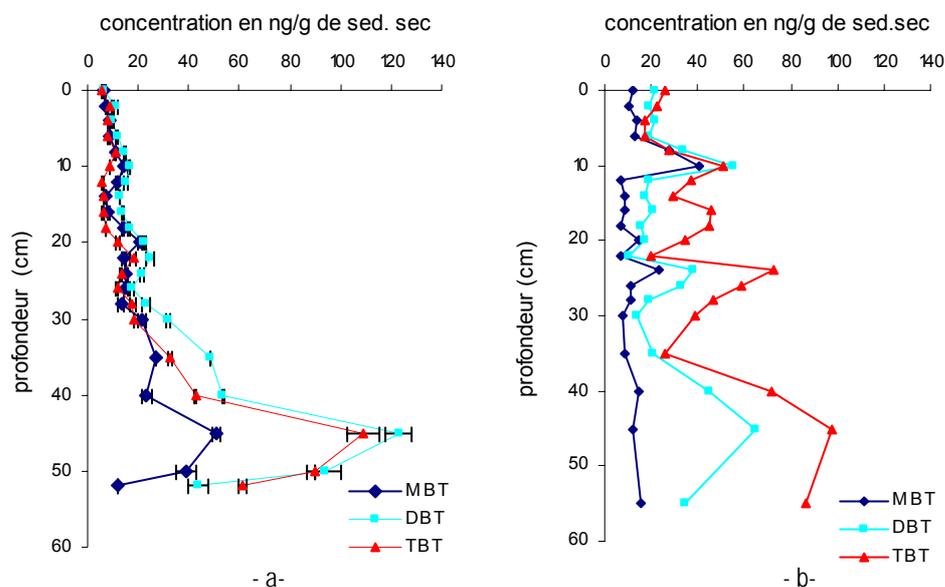


Figure 68: Profil de concentration dans la colonne sédimentaire du port du Betey - a) carotte C3 - b) carotte C4

Les profils sédimentaires (Figure 68) montrent l'existence d'une contamination en organoétains sur 55 cm de profondeur en mono, di et tributylétain pour les deux carottes sédimentaires. Toutefois les distributions des espèces dans les sédiments sont très différentes d'une carotte à l'autre. Pour la carotte C3, les concentrations augmentent progressivement pour atteindre un pic de concentration de 51 ng.g⁻¹ pour le MBT, de 123 ng.g⁻¹ pour le DBT et de 109 ng.g⁻¹ pour le TBT. Pour la carotte C4, la distribution des espèces dans les sédiments est très variable sur toute la profondeur. Toutefois, malgré cette différence, les concentrations moyennes sont du même ordre de grandeur pour le MBT (15 ng.g⁻¹) et le DBT (28 ng.g⁻¹) pour les deux profils et presque deux fois plus importantes pour le TBT dans les sédiments de la carotte C4 (24 ng.g⁻¹ pour C3 et 44 ng.g⁻¹ pour C4).

✓ Carotte C3

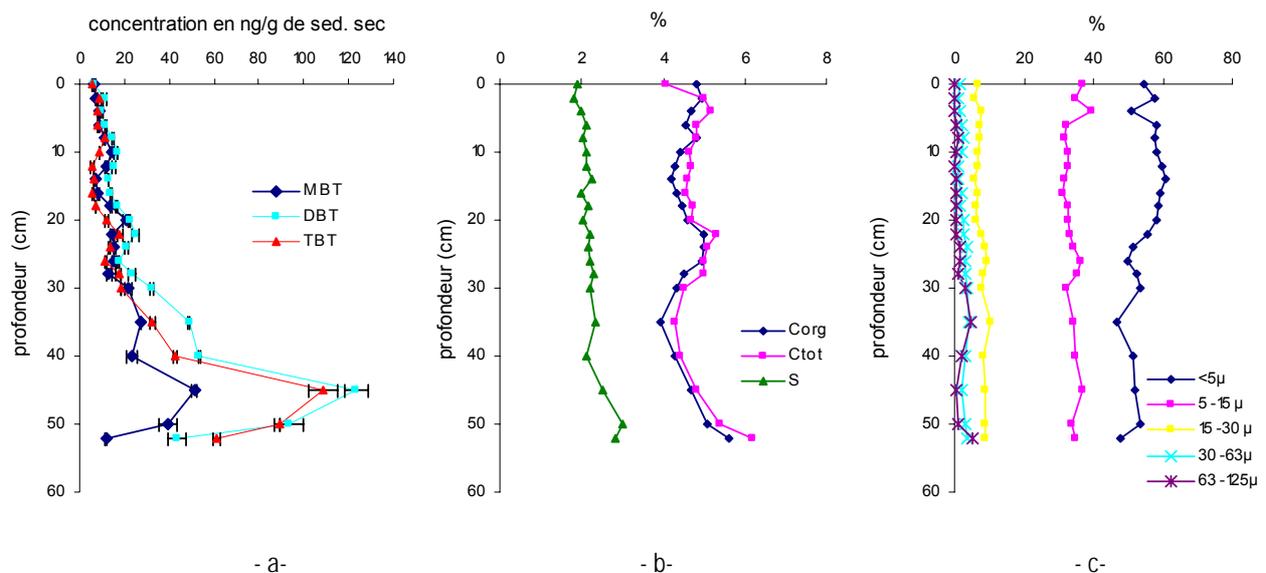


Figure 69: Carotte C3 : - a) profils de concentrations des organoétains - b) profils de répartition du taux de carbone et de soufre - c) profil de la répartition granulométrique

Le profil de concentration de la carotte C3 montre que les concentrations en MBT, DBT et TBT augmentent progressivement entre la surface et 30 cm de profondeur, passant de 6 à 22 ng.g⁻¹ pour le MBT (valeur moyenne de 12 ng.g⁻¹), de 7 à 32 ng.g⁻¹ pour le DBT (valeur moyenne de 16 ng.g⁻¹) et de 6 à 18 ng.g⁻¹ pour le TBT (valeur moyenne de 10 ng.g⁻¹). A partir de 30 cm de profondeur, les concentrations augmentent plus fortement pour atteindre un pic de concentration de 51 ng.g⁻¹ pour le MBT, de 123 ng.g⁻¹ pour le DBT et de 109 ng.g⁻¹ pour le TBT à 45 cm de profondeur. Les valeurs diminuent à nouveau pour atteindre des concentrations à la base de la carotte (52 cm de profondeur)

de 12 ng.g⁻¹ pour le MBT, de 43 ng.g⁻¹ pour le DBT et de 61 ng.g⁻¹ pour le TBT. Le DBT est l'espèce prédominante sur toute la hauteur de sédiment.

En ce qui concerne les paramètres géochimiques, le soufre est quasiment constant avec une teneur moyenne de 2,2 % alors que le C_{org}, et le C_{tot} varient sensiblement entre la surface et la profondeur avec des teneurs moyennes quasiment égales, de 4,6 % pour le C_{org}, et de 4,8 % pour le C_{tot}. Les sédiments sont caractérisés par une granulométrie fine avec plus de 90 % de particules < 63 μm sur toute la profondeur.

La répartition des espèces avec un pic de concentration bien défini en profondeur, laisse supposer une période d'utilisation intensive de ces composés dans le passé puis une diminution avec la mise en application de la réglementation interdisant l'utilisation du TBT en tant qu'agents biocides dans les peintures anti-salissures (arrêté de 1982).

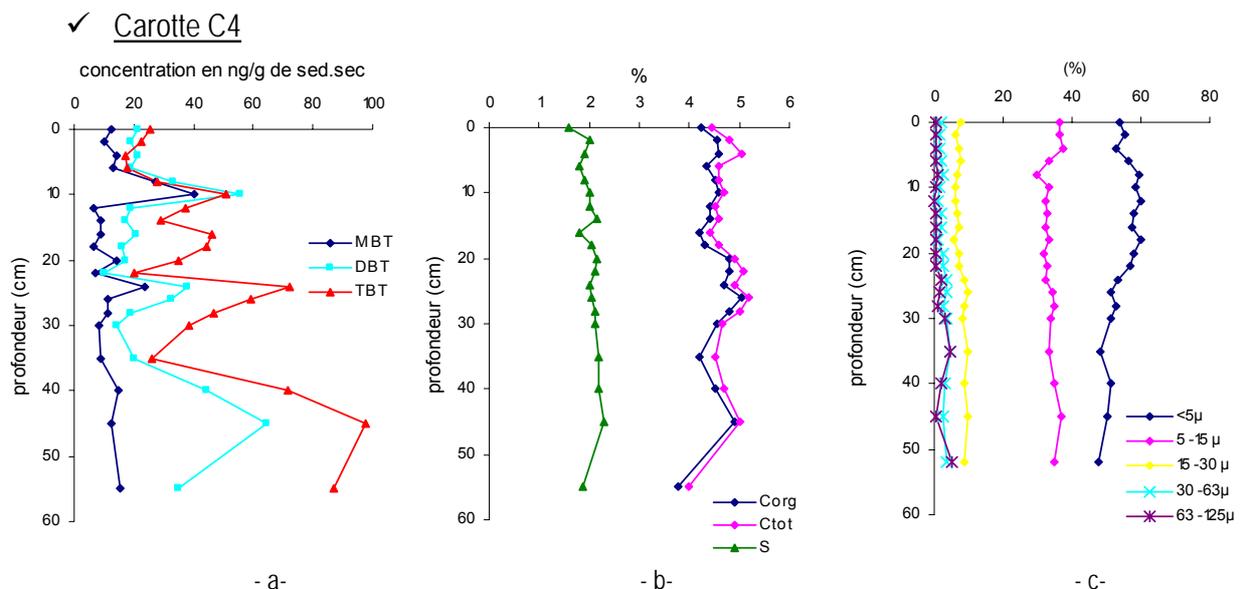


Figure 70: Carotte C4 - a) profils de concentrations des OT - b) profil du taux de carbone et de soufre - c) profils de la répartition granulométrique

Le profil de la carotte C4 montre que les concentrations en MBT, DBT et TBT augmentent progressivement de la surface jusqu'à 55 cm de profondeur avec des concentrations moyennes de 14 ng.g⁻¹ pour le MBT, de 27 ng.g⁻¹ pour le DBT et de 44 ng.g⁻¹ pour le TBT. Les sédiments enregistrent un pic de concentrations à 45 cm de profondeur le DBT et le TBT avec 64,8 ng.g⁻¹ et 97,5 ng.g⁻¹ respectivement. La concentration maximale pour le MBT est mesurée à 10 cm de profondeur avec 40 ng.g⁻¹.

En ce qui concerne les paramètres géochimiques, les teneurs en S, C_{org}, et le C_{tot} sont du même ordre de grandeur que pour ceux de la carotte C3 avec 2 % pour le S, 4,5 % pour le C_{org} et 4,7 % pour le C_{tot}.

Les sédiments sont vaseux avec plus de 90 % de particules < 63 μm . D'après la visualisation graphique, aucune variation dans la distribution des organoétains ne semble due à la distribution des paramètres géochimiques et/ou à la distribution granulométrique.

1.3.4.5 Port de La Vigne



Figure 71: Localisation des carottes dans de La Vigne

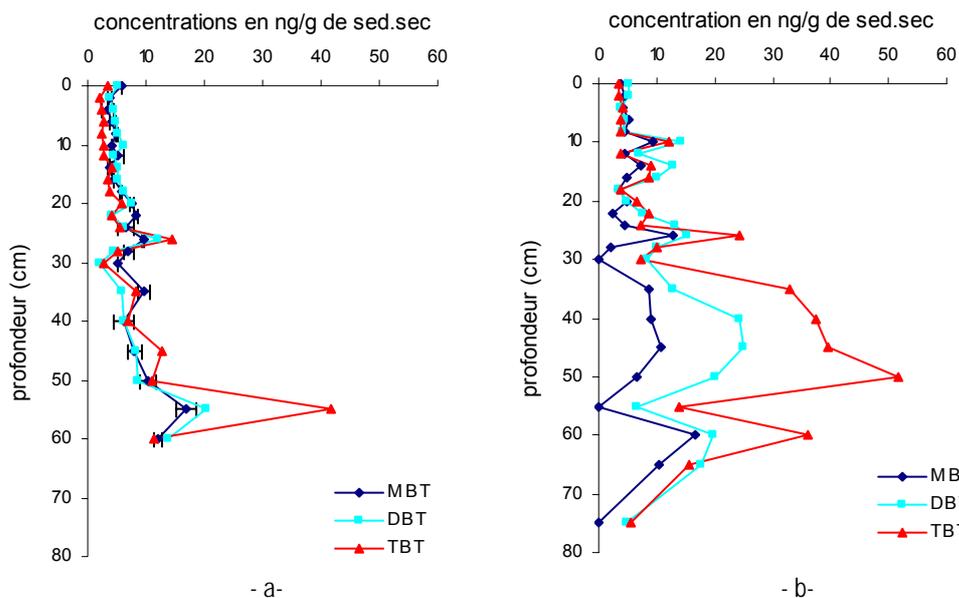


Figure 72: Profil de concentration dans la colonne sédimentaire du port de La Vigne - a) C1 - b) C2

Les profils de concentration montrent l'existence d'une contamination en organoétains sur 65 cm de profondeur pour la carotte C1 et sur 75 cm de profondeur pour la carotte C2 (Figure 72). Les valeurs moyennes des composés dans les deux carottes sont du même ordre de grandeur pour le MBT avec 7 ng.g^{-1} pour C1 et 6 ng.g^{-1} pour C2, et environs 1,5 fois plus élevées en DBT pour C2 que pour C1 avec 7 ng.g^{-1} et 11 ng.g^{-1} , enfin les concentrations moyenne en TBT sont deux fois plus élevées pour C2 que pour C1 avec 7 ng.g^{-1} et 15 ng.g^{-1} . D'autre part, la distribution des espèces dans les sédiments sont très

différentes d'une carotte à l'autre. Pour la carotte C1, les concentrations augmentent progressivement pour atteindre un pic de concentration à 55 cm de profondeur pour les trois espèces MBT, DBT et TBT. En revanche, la distribution des espèces dans les sédiments de la carotte C4 est très variable sur toute la profondeur avec un pic de concentration à 50 cm de profondeur pour le DBT et le TBT et à 60 cm pour le MBT.

✓ Carotte C1

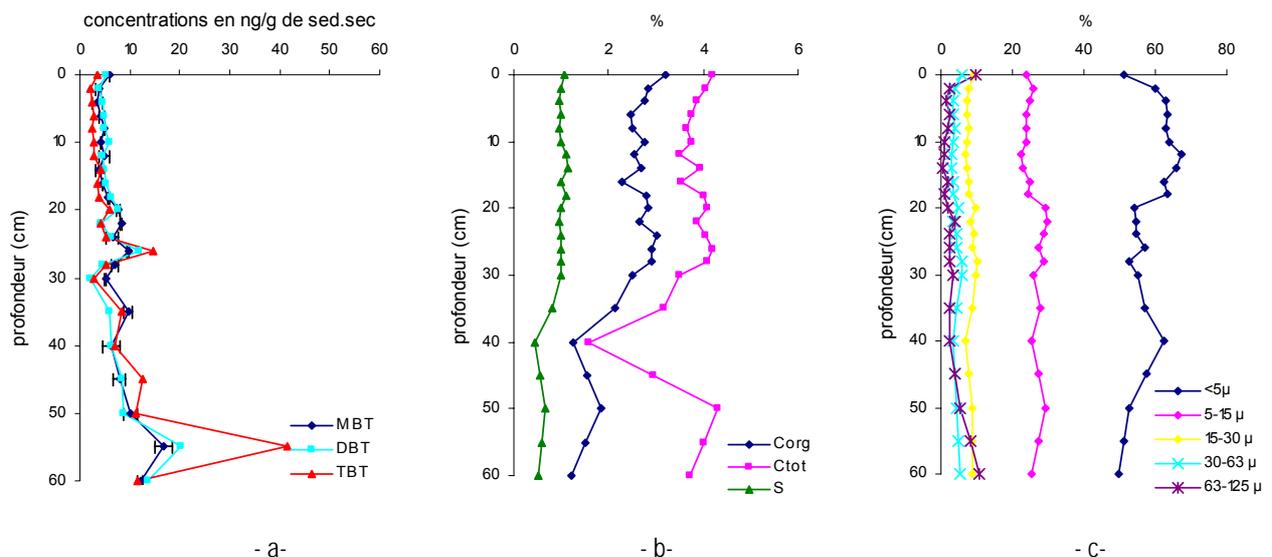


Figure 73: La Vigne C1 : profils - a) de concentrations des OT - b) du taux de carbone et de soufre - c) de la répartition granulométrique

Le profil de la carotte C1 montre que les concentrations en MBT, DBT et TBT augmentent progressivement de la surface jusqu'à 62 cm de profondeur avec des concentrations moyennes de 7 ng.g^{-1} pour le MBT, le DBT et le TBT. Un pic de concentrations est enregistré à 55 cm de profondeur pour les trois espèces avec 17 ng.g^{-1} pour le MBT, 20 ng.g^{-1} pour le DBT et 42 ng.g^{-1} pour le TBT. La concentration maximale pour le MBT est mesurée à 10 cm de profondeur avec 40 ng.g^{-1} .

Il est intéressant de noter que le DBT est l'espèce prépondérante jusqu'à 25 cm de profondeur et que c'est le TBT qui prédomine jusqu'à 60 cm de profondeur.

Par ailleurs, le soufre est quasiment constant sur toute la colonne sédimentaire avec une teneur moyenne de 0,9 %. Les teneurs moyennes du C_{org} , et du C_{tot} sont de 2,4 % et de 3,7 % respectivement avec une tendance à diminuer de la surface à la profondeur, avec des teneurs minimums enregistrées à 40 cm de profondeur. Si on compare les profils du S, du C_{org} , et du C_{tot} , on constate que la variation dans la distribution du C_{org} , et du C_{tot} n'a pas d'incidence sur la distribution des concentrations en organoétains. De même pour le granulométrie.

✓ La carotte C2

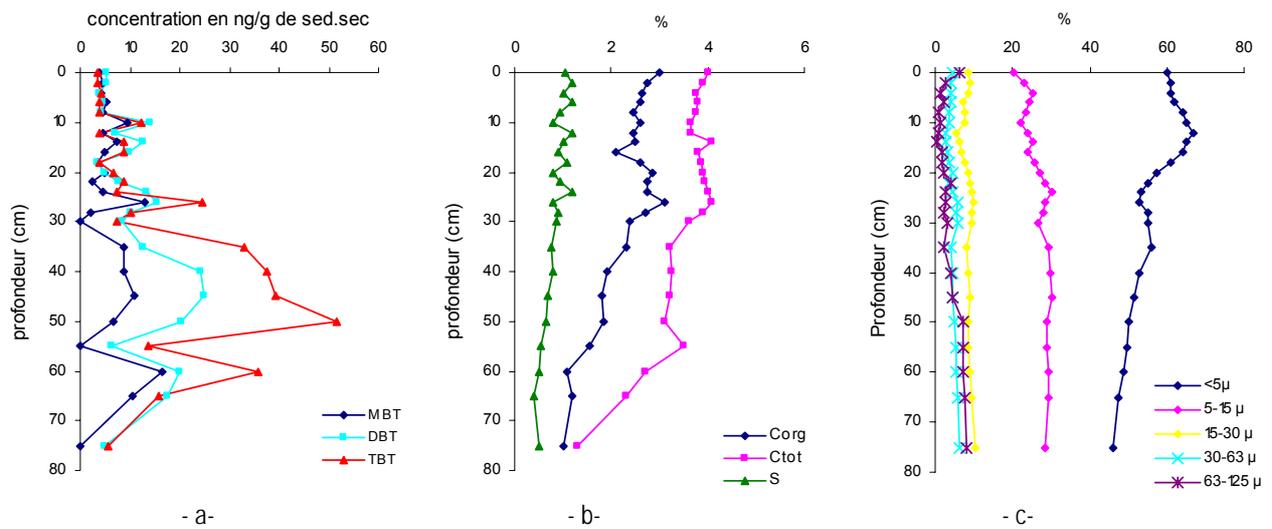


Figure 74: La Vigne C2 : profils - a) de concentrations des OT - b) du taux de carbone et de soufre - c) de la répartition granulométrique

Pour la carotte C2, la distribution des espèces dans les sédiments est très variable sur toute la profondeur avec un pic de concentration à 50 cm de profondeur de 20 ng.g⁻¹ pour le DBT et de 52 ng.g⁻¹ pour le TBT. Le maximum de concentration pour le MBT est enregistré à 60 cm de profondeur avec 17 ng.g⁻¹. Le profil de concentration des organoétains dans les sédiments montre une grande variabilité dans la distribution de ces composés avec la profondeur. La prédominance d'une espèce ou d'une autre n'est pas marquée sur les 24 premiers cm. Par contre, le TBT devient l'espèce prépondérante à partir de 26 cm et ce jusqu'à 60 cm de profondeur.

La distribution des paramètres géochimiques est relativement constante sur toute la colonne sédimentaire avec une diminution sensible de la surface à la base de la carotte. Les sédiments sont caractérisés par une granulométrie fine avec plus de 80 % des particules < 63 μ m. La distribution des teneurs en S, en C_{org}, et en C_{tot} et la distribution granulométrique au sein de la colonne sédimentaire ne montrent pas de corrélation avec la distribution du MBT, du DBT et du TBT.

1.3.5 Conclusions sur les carottes

1.3.5.1 *Les types de profils de concentrations*

Les différents profils étudiés nous ont permis de constater l'existence de deux types de profils selon la distribution des espèces avec la profondeur :

- ✓ un type de profil dont les espèces augmentent progressivement de la surface à la profondeur avec 1 ou plusieurs pics de concentrations à des profondeurs variables selon les zones portuaires étudiées. Ce type de profils est enregistré pour les carottes sédimentaires :

- de la traque P du port de plaisance d'Arcachon,
- C3 du port du Bety
- A du port de Fontainevieille
- C1 du port de La Vigne

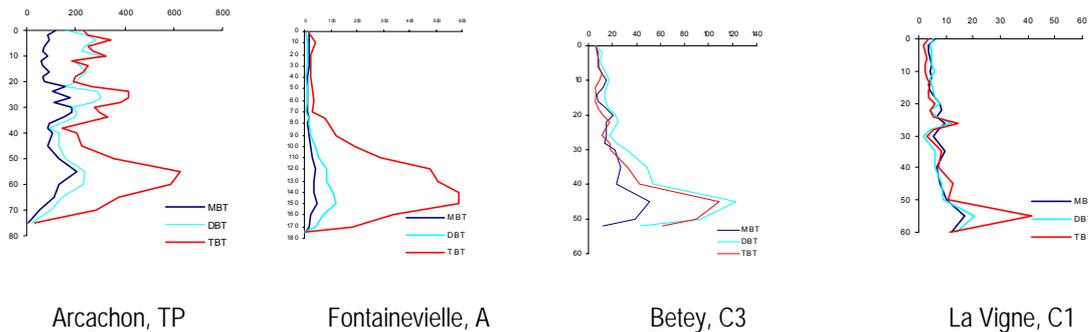


Figure 75: Premier type de profils de concentrations enregistrés dans 4 ports du Bassin d'Arcachon

- ✓ Un type de profil dont la distribution des espèces est très variable avec la profondeur, sans diminution progressive des concentrations de la surface vers la profondeur comme pour le type de profils vu précédemment.

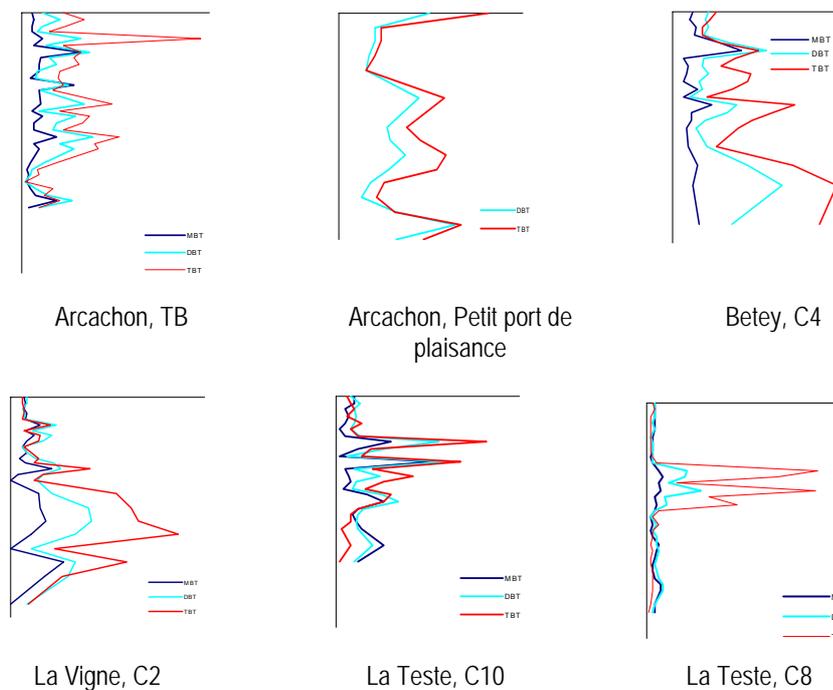


Figure 76: Deuxième type de profils de concentrations enregistrés dans 4 ports du Bassin d'Arcachon

Les profils de concentrations de ce type ont été enregistrés pour les sédiments des port de :

- Arcachon (Traque B, petit port de plaisance)
- La Teste (C8, C10)
- Le Betey (C4)
- La Vigne (C2)

Parmi ces profils, le profil de la carotte C8 de La Teste se différencie par une zone de contamination bien localisée (entre 20 et 30 cm) de profondeur sans transition progressive des concentrations entre les couches sédimentaires sus- et sous-jacentes.

Cette différence significative dans la distribution des concentrations d'un profil à l'autre à la fois dans les sédiments d'un même port et d'un port à l'autre peut s'expliquer par différents critères :

- historiques (années de constructions du port, activités de dragages au cours du temps, expansion, etc.),
- socio-économiques (activités principalement basées sur les ressources halieutiques et ostréicoles, chantier de constructions navales),
- environnementaux (remobilisation des sédiments lors d'activités de dragages, de fortes conditions hydrodynamique telles que les marées à forts coefficients et les tempêtes hivernales),
- biogéochimiques (oxydation, complexations, méthylation, activités bactériennes, etc)
- touristiques (forte fréquentation plaisancière et développement des activités nautiques en été),
- sociétaux (utilisation frauduleuse de peintures anti-fouling à base de TBT).

1.3.5.2 Prédominance du MBT, DBT ou TBT selon les profils

En fonction des profils, trois cas de figures peuvent être différenciés selon la prédominance d'une espèce par rapport à une autre dans la colonne sédimentaire :

- le TBT est l'espèce majoritaire sur toute la hauteur de sédiment. C'est le cas pour les profils de concentrations enregistrés dans les sédiments du port d'Arcachon (Traque P, Traque B et petit port de plaisance), du port de Fontainevieille (A et C) et dans la carotte C4 du port du Betey.
- Le TBT est majoritaire uniquement en profondeur dans les tranches de sédiments qui enregistrent des pics de concentrations. C'est le cas pour le port de La Teste (C8 et C10)

- Le TBT n'est pas l'espèce prédominante. C'est le cas pour le profil de concentrations enregistré dans les sédiments de la carotte C3 du port du Bety où le DBT est l'espèce prédominante.

En supposant que le MBT et le DBT aient une seule et même source à savoir la dégradation du TBT, ces variations et/ou variabilités de la prédominance de l'une ou de l'autre espèce peuvent s'expliquer par des cinétiques de dégradation différentielle au sein de la masse sédimentaire à la fois intra et inter portuaire.

1.4 Conclusion relative au bilan de la qualité des sédiments du Bassin d'Arcachon

1.4.1 Constat Général

L'étude de la qualité des sédiments de surface et de fond du Bassin d'Arcachon a permis de montrer que les zones intertidales et subtidales de l'intra bassin comprenant les parcs à huîtres, les chenaux secondaires et les herbiers à zostères sont exemptes de toute pollution par les composés organostanniques. Les zones portuaires sont donc les seules zones du Bassin à être polluées par ces composés avec des niveaux de pollution plus ou moins élevés selon les zones portuaires considérées. En effet, en fonction de la spécificité des ports, du nombre de navires, de leur situation géographique et de leur passé historique en terme de dragage notamment, le taux de pollution varie. Les ports de plaisance ont, d'une manière générale, un niveau de pollution plus élevé que les ports ostréicoles. Néanmoins, le port ostréicole de La Teste est plus pollué que certains ports de plaisance comme La Vigne ou Cassy qui enregistrent un niveau moyen de pollution autour de 7 ng.g^{-1} contre 33 ng.g^{-1} pour le port de La Teste. Même remarques pour les ports ostréicoles d'Arès et de Pirailan dont le niveau moyen de pollution est de 7 ng.g^{-1} contre 33 ng.g^{-1} pour le port de La Teste.

Cette étude sur la qualité nous a donc permis de faire une classification des ports étudiés en fonction de leur niveau de pollution moyen. Cette classification est basée sur la comparaison des concentrations moyennes des sédiments de chaque zone portuaire. Le port d'Arcachon et le port de Fontainevieille sont les ports qui enregistrent les niveaux de pollution les plus élevés avec une concentration moyenne respective en TBT de 186 ng.g^{-1} et de 177 ng.g^{-1} (Figure 77).

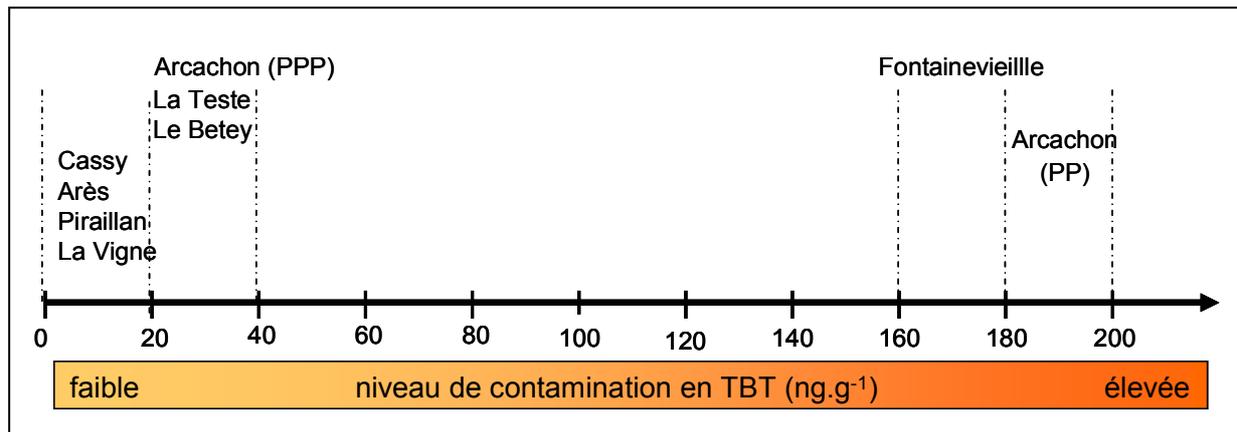


Figure 77: Classification des ports par niveau moyen de pollution

Enfin, deux groupes de ports apparaissent en fonction de leur niveaux de pollution. Le 1^{er} groupe est constitué par les ports dont les sédiments sont faiblement contaminés. Il s'agit des ports d'Arès, de Cassy, de Pirailan, de La Vigne, de La Teste et du Bety. Le 2^{ème} groupe est constitué par les ports dont les sédiments ont un niveau de pollution élevée. Il s'agit des ports de plaisance d'Arcachon et de Fontainevieille. Il est intéressant de noter que cette classification n'est pas fonction de critères géographique.

1.4.2 Amélioration la qualité des sédiments sur une décennie

La comparaison de ces données avec les valeurs mesurées par Sarradin au début des années 1990, montre une très nette amélioration de la qualité des sédiments de la zone intra-bassin. En effet, aucune trace de TBT n'a été détectée dans cette étude notamment dans des zones comme le Grand Banc et le Tès alors que Sarradin mesurait des concentrations en TBT entre 2 et 16 ng.g⁻¹ en surface au Tès et des concentrations de l'ordre de 11 ng.g⁻¹ au niveau de la Pointe du Grand Banc. Il convient de prendre en considération le fait que les analyses n'ont pas été réalisées avec les mêmes techniques analytiques (génération d'hydrures pour Sarradin et GC-MIP-AED pour cette étude) qui ont considérablement évolué notamment du point de vue de la sensibilité et de la sélectivité. Cette comparaison permet néanmoins de dégager une tendance positive concernant l'évolution de la qualité des sédiments sur une décennie.

Par ailleurs, les concentrations enregistrées dans les sédiments des zones portuaires démontrent la persistance du TBT en surface et en profondeur. Cependant les concentrations mesurées par Sarradin en surface sont généralement plus élevées que les concentrations mesurées au cours de ces travaux. C'est le cas notamment du port de Larros où les concentrations sont presque 10 fois plus élevées pour

le TBT et le DBT que les concentrations mesurées au cours de cette étude. Le constat est le même pour le port d'Andernos avec une différence d'un facteur 3 dans les valeurs de concentrations. Ceci peut s'expliquer notamment par le fait que ces ports ont subi des opérations de dragage, en 1995, 1999 et 2000 pour le port d'Andernos et en 2002 pour le port de Larros. La différence de concentration peut également s'expliquer par le fait que les prélèvements n'aient pas été réalisés exactement au même emplacement dans les ports. Or sachant que les concentrations sont très variables au sein de la masse sédimentaire à la fois en surface et en profondeur, cette explication est tout à fait valable. De plus, le port de Larros a dans son proche environnement un chantier de construction naval, ce qui pourrait très facilement expliquer que certaine zone du port soient contaminées en TBT d'où la grande différence entre les valeurs de concentrations enregistrées par Sarradin et celle de cette étude. Une étude réalisée en 1999 par UT2A sur des carottes portuaires, montre également une différence marquée dans les concentrations enregistrées en TBT pour le port de Larros. En effet, sur deux carottes prélevées, les concentrations moyennes en TBT varie d'un facteur 4,5 avec 40 ng.g^{-1} et 9 ng.g^{-1} .

En ce qui concerne le port d'Arcachon, les concentrations enregistrées dans les sédiments montre une grande variabilité des concentrations à la fois en surface et en profondeur. C'est ce que confirme la comparaison des données enregistrées pour le port d'Arcachon au cours de différentes études (Tableau 11). Cependant ces données montre l'existence de « secteur » de contamination plus élevées que d'autres. C'est le cas notamment du fond du port à proximité de la zone de carénage et de la zone proche de la station essence.

Enfin, si l'on compare les valeurs de concentrations enregistrées dans les sédiments du Bassin d'Arcachon avec des concentrations enregistrées dans d'autres milieux, il apparaît que les sédiments du Bassin d'Arcachon sont dans l'ensemble d'une bonne qualité à l'exception des ports d'Arcachon et de Fontainevieille dont la contamination en organoétain est avérée (Tableaux 29 et 30).

Sites	Profondeur (cm)	MBT ng.g ⁻¹	DBT sed	TBT sec	Granulo métrie	Méthode analytique	dates de prélèvements	Auteurs
Arcachon	0-5	244	165	152	<100 µm	HG-GC-QFAAS	1990	Sarradin, 1993
	5-10	311	148	108				
	10-15	246	162	158				
	15-20	186	123	104				
	20-25	67	44	66				
	25-30	17	25	53				
	moyenne	179 ± 104	113 ± 56	107 ± 39				
	0-1	100	86	111	<63µm			Quevauvillier <i>et al</i> , 1994
	4-5	98	90	106				
	6-7	95	88	116				
	9-10	65	64	49				
	11-12	112	86	80				
	15-16	156	141	161				
	20-21	62	94	92				
	25-26	59	87	77				
	30-36	38	53	88				
	40-41	20	31	30				
	50-51	6	5	16				
	moyenne	74 ± 44	75 ± 36	84 ± 41				
	0-5	22	115	172	<63 µm	GC-MIP-AED	1999	UT2A, 1999
25-30	44	232	377					
50-55	4	17	26					
	23	121	192					
0-5	3	7	18					
25-30	5	7	46					
50-55	4	17	26					
moyenne	4	10	30					
La Teste	0-5	61	40	42	<100 µm	HG-GC-QFAAS	1990	Sarradin, 1993
	5-10	94	62	45				
	10-15	77	96	60				
	15-20	67	68	54				
	20-25	62	57	44				
	25-30	88	149	75				
	moyenne	75 ± 13	79 ± 36	53 ± 12				
	0-5	11	16	26	<63 µm	GC-MIP-AED	1999	UT2A, 1999
	10-15	9	19	23				
	25-30	4	17	29				
	45-50	6	17	27				
	55-60	9	22	23				
	moyenne	8	18	26				
	0-5	16	23	34				
	5-10	12	26	26				
	30-35	6	29	40				
50-55	8	23	50					
60-65	9	21	47					
70-75	14	34	43					
moyenne	9	22	33					
Larros	0-5	6	18	31	<63 µm	GC-MIP-AED	1999	UT2A, 1999
	25-30	5	15	29				
	50-55	9	22	60				
	moyenne	7	18	40				
	0-5	6	18	11				
	25-30	4	15	11				
	50-55	4	22	6				
moyenne	5	18	9					

Tableau 29: Etudes antérieures sur les concentrations en organoétains dans des carottes sédimentaires prélevées dans des ports du Bassin d'Arcachon

Localisation	MBT	DBT	TBT	Auteurs
Espagne (nord-est et sud-est) Port de commerce (8 quais) Port de commerce (12 quais)	7 1674	92 6860	124 18722	Diez <i>et al</i> , 2002
Cairns, Australie Port de commerce Ports de plaisance	161 33	71 <1	1275 5,5	Haynes et Long, 2002
Chenal de navigation entre la Suède et le Danemark	np	np	1-19	Strand <i>et al</i> , 2003
Antartic (Mer de Ross) Cape Armitage Mac Murdo Station	25 28	167 86	1530 274	Negri <i>et al</i> , 2004
USA, Coddington Cove, New Port Surface Profondeurs moyennes : 8 m 16 m 21 m 30 m	np	np	32 - 372 (146) 77 - 217 (134) 42 - 94 (73) 130 - 198 (163) 153	Wade <i>et al</i> , 2004
Iles Figji (surface) Walu Bay (n=8) Labasa (n=9)	7,97 – 97,7 (23) 2,2 – 21 (11,7)	19,5 – 91,1 (45) 1,35 – 8,52 (3,6)	72,2 – 360 (162) 15 – 52,8 (34)	Maata et Koshy, 2003
Hong-Kong	np	Np	< 0,1 - 560	Cheung <i>et al</i> , 2003
Espagne, Bay de Biscay (estuaire, surface)	0,86 – 2,87	0,15 – 0,71	0,05 – 5,5	Arambarri <i>et al</i> , 2003
Brésil Utaba (surface, n=5) Utaba (surface, n=5) Guaruja (profondeur, 5 – 14 cm) Santos (6-15 cm)	36 62 367 54	37 113 124 176	< 12,12 140 224 482	Godoi <i>et al</i> , 2003

Tableau 30: Concentration (en ng.g⁻¹) de composés organostanniques dans les sédiments recensés dans différents milieux à travers le monde (valeurs moyennes entre parenthèses), np : non précisé

1.4.3 Détermination de niveaux de référence N1 et N2 pour les ports du Bassin d'Arcachon

La gestion des milieux portuaires impose de draguer les sédiments des ports afin d'assurer la navigation dans les chenaux et les bassins portuaires. Cependant les activités de dragage ne sont pas sans conséquence sur le milieu dans le cas de sédiments où la contamination est avérée. Les responsables portuaires doivent donc être en mesure d'assurer leurs gestions de manière à minimiser les impacts imputables à de telles opérations. C'est l'évaluation de la qualité des sédiments basée en amont sur la caractérisation physico-chimique qui va permettre aux différents responsables d'être en mesure de statuer sur les meilleures pratiques envisageables pour préserver au mieux le milieu tout en tenant compte de l'aspect économique. La gestion des sédiments portuaires est facilitée par un

référentiel de qualité, ou référentiel GEODE qui définit des niveaux de contamination permettant de classer les sédiments dans différentes catégories en dessous et au-dessus de ces niveaux et permettre ainsi une aide à la décision sur le devenir des sédiments dragués (Figure 78).

Rappel : Les seuils N1 et N2 correspondent à des niveaux potentiels d'impact croissant sur le milieu, ainsi :

- **le niveau 1 (N1)** est le niveau au-dessous duquel l'immersion est autorisée sans autre étude que la caractérisation des sédiments. En effet, l'impact potentiel est jugé neutre ou négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental.
- **le niveau 2 (N2)** est le niveau au-dessus duquel l'immersion est susceptible d'être interdite sous réserve que cette immersion soit la moins dommageable possible pour l'environnement. En effet, les valeurs de ce niveau laissent présager un impact potentiellement négatif de l'opération projetée. Une étude spécifique doit être réalisée sur la sensibilité du milieu par rapport aux substances concernées avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment et une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu.
- **entre les niveaux N1 et N2**, une étude plus approfondie peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau N1.

Figure 78: Rappel de la définition des niveaux de référence (Circulaire du 14 juin 2000)

Les sédiments considérés par le groupe Géode pour établir les niveaux de référence pour le TBT font partie des sédiments dragués dans les bassins portuaires et les chenaux d'accès directement impactés par les apports en TBT. Les niveaux sont proposés à titre indicatif mais ne font pas l'objet d'une réglementation.

Aussi, à partir du bilan sur la qualité des sédiments, il nous a semblé intéressant d'établir des niveaux de références propres aux ports du Bassin d'Arcachon, en s'appuyant sur le modèle des niveaux de référence établis par le Groupe Géode pour les sédiments portuaires en France. Nous avons défini un référentiel de qualité pour le TBT avec trois niveaux notés TBT-1, TBT-2 et TBT-3 en nous appuyant sur l'analyse statistique des données relatives aux zones portuaires. Les 1^{er} et 3^{ème} quartiles obtenus pour l'ensemble des données portuaires permettent de déterminer les niveaux TBT-1 et TBT-2 et le niveau TBT-3 a été définis à partir des valeurs de concentrations extrêmes :

- Le **niveau TBT1** est le niveau en dessous duquel aucune restriction particulière n'est à signaler pour le devenir des sédiments, l'immersion étant la solution la plus appropriée. D'un point de vue économique
- Le **Niveau TBT-2** est le niveau au-dessus duquel une étude approfondie est nécessaire pour évaluer la toxicité des sédiments vis-à-vis du milieu récepteur. L'immersion avec impacts minimum requis

- Le **niveau TBT-3** est ne niveau au-dessus duquel l'immersion est prohibée du fait des impacts nuisibles qu'elle pourrait engendrée sur le milieu récepteur.
- Entre TBT1 et TBT2, l'immersion est possible en fonction des conditions locales du milieu récepteur avec une étude préalable approfondie en terme d'impacts possible sur le milieu.
- Entre TBT-2 et TBT-3, le dépôt à terre est conseillé sans toutefois éliminer la solution de l'immersion qui doit être effectuée en ayant pris des précautions particulières pour minimiser les impacts au milieu récepteur.

Pour le Bassin d'Arcachon, les niveaux TBT-1, TBT-2 et TBT-3 sont respectivement de 4,5 ng.g⁻¹(Sn) pour TBT-1, de 40 ng.g⁻¹(Sn) pour TBT-2 et de 122 ng.g⁻¹(Sn) pour TBT-3. La comparaison de ces seuils avec des seuils existant dans d'autres pays européens (Pays-Bas, Belgique, Allemagne) montre une grande disparités entre les valeurs de ces niveaux (Tableau 31). En ce qui concerne la France, les valeurs proposées par Géodrisk pour la France ne sont que des valeurs indicatives. Les valeurs réglementaires font actuellement l'objet de discussion au niveau national dans le cadre du groupe de travail Géode.

Ports	N1	N2	N3
Zeebrugge	3	7	-
Rotterdam	10	40	4000
Brème	10	30	-
France (Géodrisk)	20	400	1000
Bassin d'Arcachon (cette étude)	11	98	300

Tableau 31: Seuils de concentrations en TBT dans les sédiments (ng.g⁻¹, ion TBT) préconisés en Europe

Les valeurs déterminées pour le niveau N1 des sédiments des ports du Bassin d'Arcachon sont du même ordre de grandeur que les Niveaux N1 de Rotterdam et de Brème. Par contre, le niveau N2 des sédiments du Bassin d'Arcachon est environ deux à trois fois plus élevé que les niveaux N1 et N2 de Rotterdam et de Brème. Le niveau N3 calculé pour le Bassin d'Arcachon est nettement inférieur aux seuils proposés à aux Pays-Bas ou par Géodrisk. Néanmoins, pour que la comparaison soit la plus juste possible il faudrait pouvoir disposer des méthodes d'évaluation de chaque ports et connaître les critères permettant cette évaluation.

1.5 Estimation du stock d'organoétains dans les sédiments à draguer de chaque zone portuaire

Dans la perspective des futurs travaux de dragage de certains ports du Bassin d'Arcachon, les volumes de sédiments ont été estimés par le pôle maritime du SIBA. A partir de ces volumes, nous avons pensé qu'il était opportun d'estimer le stock approximatif d'organoétains présents dans les volumes de sédiments à draguer et susceptibles d'être remis en suspension lors de travaux de dragage. Cette estimation donne la concentration de chaque espèce (MBT, DBT et TBT) dans le volume de sédiments à draguer. En ce qui concerne le devenir des matériaux de dragage, cette évaluation pourrait permettre de prévoir notamment le risque associé au relargage des organoétains dans le milieu, aussi bien par le biais de l'immersion que par le biais de la mise en dépôt à terre (en bassin de décantation par exemple). Le calcul du stock est basé sur :

- le **volume des sédiments à draguer** : l'estimation des volumes a été réalisée par le pôle maritime du SIBA à l'exception du port de La Teste dont l'estimation a été faite par le service Mer et ports du Conseil Général de Gironde
- **l'Humidité du sédiment**, déterminée pour chaque échantillon, l'humidité moyenne pour l'ensemble des sédiments a été estimée à 70 %.
- la **masse volumique du sédiment humide (ρ_H)** : évaluée à 1550 Kg/ m³ à partir d'abaques réalisés par A. Feral pour « *l'étude des sédiments fins cohésifs, en particulier la vase* », (communication personnelle, P. Castaing, DGO) et confirmée expérimentalement au laboratoire²⁸.
- la **concentration en organoétains en poids humide**, obtenue à partir de la concentration en organoétains en poids sec multipliée par le taux d'humidité

Les résultats relatifs à chaque zone portuaire sont présentés dans le Tableau 32. Pour chaque zone portuaire, sont indiqués :

- les volumes à draguer en m³, V_d
- la concentration moyenne d'organoétains en ng.g⁻¹ de poids sec , $[OT]_{sec}$
- la concentration moyenne d'organoétains en ng.g⁻¹ de poids humide, $[OT]_h = [OT]_{sec} * (1-t_h)$
- le stock d'organoétains en g, $S_{OT} = (V_d \times \rho_H \times 10^3) \times ([OT]_h / 10^9)$
- la concentration d'organoétains en g/m³, $C_{(OT)h} = S_{OT} / V_d$

²⁸ Pour déterminer expérimentalement la masse volumique humide de la vase, un échantillon de masse et de volume connu a été porté a été séché à l'étuve pendant 24h. Ceci a permis de déterminer le volume et la masse de sédiment sec. La détermination de ρ_H est alors possible sachant que $\rho_H = (m_{eau} + m_{sed.sec}) / (V_{eau} + V_{sed.sec})$

Port d'Arcachon -Plaisance					Port d'Arcachon -PPP				Port d'Arcachon*			
Volume à draguer	108650 m ³				42520 m ³				151170 m ³			
	MBT	DBT	TBT	Bu	MBT	DBT	TBT	Bu	MBT	DBT	TBT	Bu
concentration moyenne (ng.g ⁻¹), poids sec	66	123	184	373	0	15	20	35	52	100	150	302
concentration moyenne (ng.g ⁻¹),poids humide	20	37	55	112	0,1	4	6	10	16	30	45	91
stock (g ,masse humide)	3330	6202	9290	18823	8	288	395	691	3674	7045	10526	21244
stock (Kg ,masse humide)	3	6	9	19	0,01	0,3	0,4	0,7	4	7	11	21
concentration en g/m ³ (humide)	0,03	0,06	0,09	0,17	0,0002	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05	0,07	0,14

Port de La Teste					Port de Fontainevieille				Port de La Vigne			
Volume à draguer	80000 m ³				18000 m ³				12000 m ³			
	MBT	DBT	TBT	Bu	MBT	DBT	TBT	Bu	MBT	DBT	TBT	Bu
concentration moyenne (ng.g ⁻¹), poids sec	17	25	39	80	19	40	176	235	6	9	11	26
concentration moyenne (ng.g ⁻¹),poids humide	5	7	12	24	6	12	53	70	2	3	3	8
stock (g ,masse humide)	616	922	1440	2977	156	338	1469	1963	36	50	62	148
stock (Kg ,masse humide)	1	1	1	3	0	0	1	2	0	0	0	0
concentration en g/m ³ (humide)	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,08	0,11	0,003	0,004	0,01	0,01

Port du Bety					Port de Pirailan				Port d'Arès			
Volume à draguer	5000 m ³				20000 m ³				3500 m ³			
	MBT	DBT	TBT	Bu	MBT	DBT	TBT	Bu	MBT	DBT	TBT	Bu
concentration moyenne (ng.g ⁻¹), poids sec	15	29	34	77	8,6	2,6	2,6	13,8	16	7	7	30
concentration moyenne (ng.g ⁻¹),poids humide	5	9	10	23	3	1	1	4	5	2	2	9
stock (g ,masse humide)	35	66	78	180	80	25	24	129	27	11	11	49
stock (Kg ,masse humide)	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
concentration en g/m ³ (humide)	0,0004	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0003	0,0003	0,002	0,0003	0,0001	0,0001	0,001

Port de Cassy				
Volume à draguer	5000 m ³			
	MBT	DBT	TBT	Bu
concentration moyenne (ng.g ⁻¹),poids sec	11	3	3	18
concentration moyenne (ng.g ⁻¹),poids humide	3	1	1	5
stock (g ,masse humide)	26	8	8	42
stock (Kg ,masse humide)	0,03	0,01	0,01	0,04
concentration en g/m ³ (humide)	0,005	0,002	0,002	0,008

* le volume considéré pour le port d'Arcachon ne prend pas en compte la zone pêche, le port de travail et le chenal d'accès.

Tableau 32: Estimation du stock en organoétains dans les différentes zones portuaires étudiées

2 Etude géochimique

L'interprétation des résultats du point de vue de la géochimie s'articule en trois points :

- une analyse statistique multivariée de l'ensemble des données afin d'identifier des groupes de ports en fonction de leurs caractéristiques sédimentaires et de leur niveau moyen de contamination en organoétains.
- une étude de corrélation entre les concentrations en organoétains et les composantes géochimiques dans les sédiments de chaque site étudié.
- une étude géochronologique basée sur la datation par le ^{210}Pb afin de reconstituer l'historique de la contamination des sédiments par les organoétains.

2.1 Analyse statistique multivariée

L'objectif du travail présenté sous la forme d'analyse en composante principale (ACP) est de mettre en évidence les relations existantes entre les différents paramètres géochimiques, la granulométrie et les concentrations en organoétains pour dégager la/les grandes tendances qui caractérisent les sédiments du Bassin d'Arcachon.

2.1.1 Principe de l'analyse factorielle

L'analyse factorielle regroupe un ensemble de méthodes statistiques descriptives qui permettent de présenter graphiquement le maximum d'informations contenues dans un tableau de données. L'analyse en composante principale (ACP) s'applique à des tableaux croisant des lignes, représentant les individus, et des colonnes représentant les variables. Dans cette étude, les individus sont les échantillons et les variables sont les contaminants (MBT, DBT, TBT), la granulométrie (fines et sables) et les paramètres géochimiques (C_{org} , C_{tot} , S). Les tableaux sont également appelés matrices de n individus à p variables. Les individus peuvent être représentés dans un espace à p dimensions, dans lequel un axe est associé à chaque individu. Cependant la visualisation devient difficile dès que le nombre d'axes est supérieur à trois. Le principe de l'ACP est donc de faire une représentation graphique des n individus dans un espace de dimension k (avec $k=2$ le plus souvent). Dans cet espace, les individus sont plus facilement observables. La phase essentielle de l'ACP consiste donc à transformer les p variables quantitatives initiales, toutes plus ou moins corrélées entre-elles, en k nouvelles variables quantitatives non corrélées (orthogonales), appelées composantes principales. Autrement dit, les k nouveaux axes représentent une combinaison linéaire des p variables initiales. La détermination des axes se fait grâce au calcul de l'inertie. La composante ayant la plus forte inertie est la composante la plus évidente et la plus facile à interpréter. Elle formera donc l'axe 1. Les résultats sont

présentés sous la forme de deux graphiques : le cercle des corrélations des variables de base qui indique les corrélations entre les différentes variables et identifie les composantes principale de l'axe 1 et l'axe 2, et le plan factoriel des individus de bases formé par l'axe 1 et l'axe 2 dans lequel se répartissent les différents échantillons.

2.1.2 Résultats des ACP réalisées dans cette étude

Les concentrations en MBT, DBT, TBT, les taux de C_{org} , de C_{tot} , de S, le taux de particules fines ($< 63 \mu m$) et de sables ($> 63 \mu m$), et la profondeur sont les variables utilisées dans les ACP de cette étude.

Trois ACP ont été réalisées :

- Une ACP sur l'ensemble des valeurs d'analyses enregistrées pour tous les échantillons prélevés dans l'intra-bassin et les ports, en surface et en profondeur.
- Une ACP sur les valeurs enregistrées pour les sédiments de surface (intra-bassin- ports)
- Une ACP sur les valeurs enregistrées pour les échantillons des carottes sédimentaires.

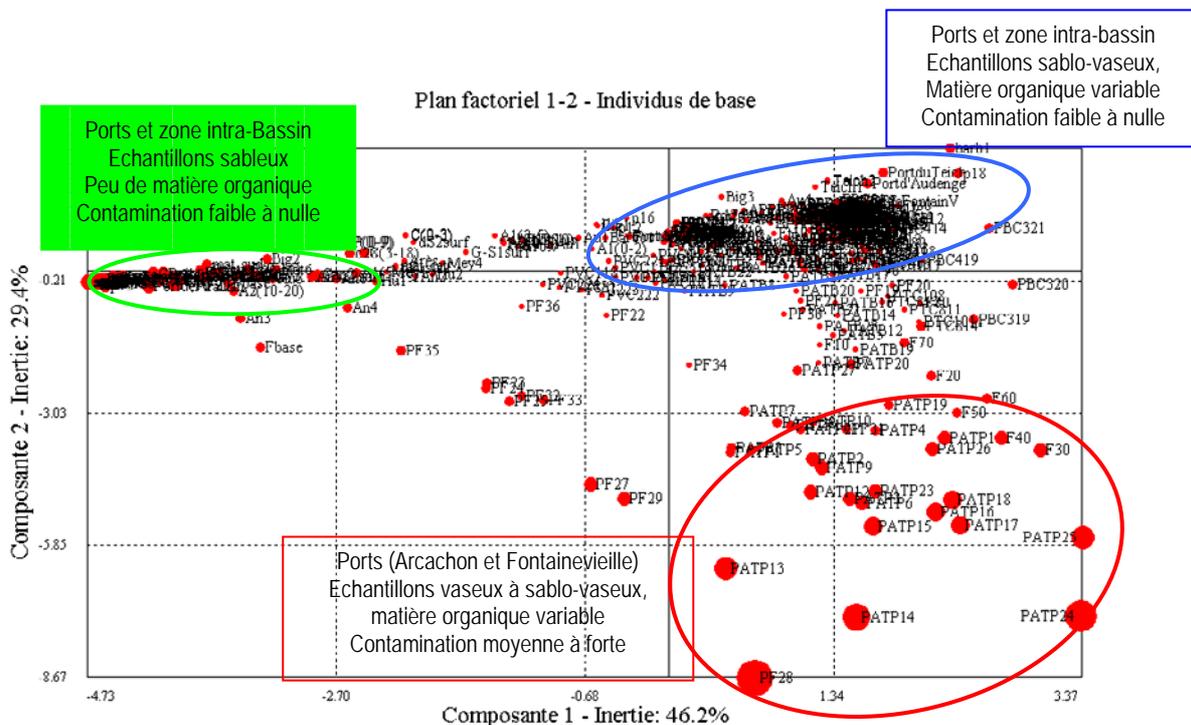
Le principal objectif de l'analyse ACP est de mettre en évidence une tendance en matière de contamination et de caractéristiques géochimiques et sédimentaires pour les échantillons collectés. L'ACP sur l'ensemble des échantillons collectés permet de dégager la tendance générale qui caractérise les sédiments du Bassin d'Arcachon. Puis, afin de vérifier si cette tendance se vérifiait pour les sédiments de surface et pour les sédiments en profondeur, deux ACP ont été réalisées sur les données relatives aux échantillons de surface et aux échantillons prélevés en profondeur.

Pour chaque ACP, le plan factoriel des individus de base, le cercle des corrélations des variables de base et le diagramme des inerties sont présentés. Dans le plan factoriel, les individus sont représentés par des points rouges dont la taille est fonction de la contribution de l'échantillon à la formation de l'un ou l'autre des axes. Autrement dit, plus le point est gros, plus sa contribution est forte. Enfin, les échantillons et les stations sont indiqués par les initiales du port. Par exemple, l'échantillon prélevé dans le port de plaisance d'Arcachon à la traque B est noté PATB.

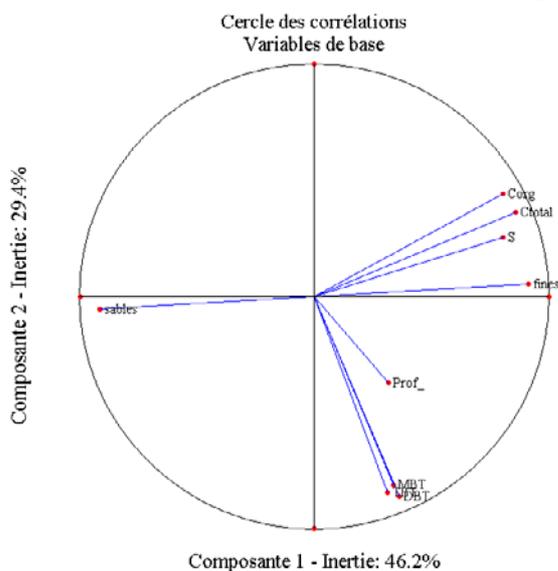
Les ACP ont été réalisées avec l'extension UNIWIN du logiciel Statgraphics. Les analyses ont été faites sur des variables centrées-réduites afin d'éviter les écarts importants au niveau des ordre de grandeur des valeurs.

2.1.2.1 ACP sur l'ensemble des échantillons prélevés

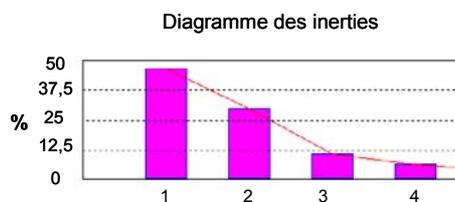
L'ACP relative à l'ensemble des échantillons prélevés a été calculée à partir d'une matrice à 9 colonnes, correspondant à 9 variables (MBT, DBT, TBT, Corg, Ctot, S, fines, sables, profondeur), et 429 lignes correspondant aux individus (les échantillons). Le cercle des contributions des variables de base et le plan factoriel des individus de base sont présentés à la Figure 79.



- a -



- b -



- c -

Figure 79: Résultats de l'ACP appliquée à l'ensemble des échantillons collectés (surface et profondeur) ; - a) plan factoriel des individus de base - b) cercle des corrélations des variables de base - c) diagramme des inerties.

Le plan factoriel des individus de base, montre plusieurs groupes d'échantillons formés en fonction de leurs caractéristiques géochimiques et de leur niveau de contamination en organoétains :

- les échantillons fortement contaminés, de granulométrie fine et riche en matière organique (cercle rouge, Figure 79 a)
- les échantillons sablo-vaseux, plus ou moins riches en matière organique et faiblement ou peu contaminés (cercle bleu, Figure 79 a).
- les échantillons sableux peu ou pas contaminés (cercle vert, Figure 79 a).

Compte tenu du nombre d'échantillons, le plan factoriel fait apparaître des nuages de points assez denses dans lesquels l'identification point par point est impossible. L'identification individuelle des échantillons dans le plan factoriel nécessiterait que les points à forte contribution soient éliminés. En l'occurrence dans cette étude, ce sont les points correspondant aux échantillons des ports d'Arcachon et de Fontainevieille, et les échantillons sableux de la zone intra-bassin et de certains ports. Or en éliminant tous ces points, l'information serait erronée et l'ACP réalisée sur la nouvelle matrice de données ne donnerait pas la tendance générale. Néanmoins, d'après cette première ACP, il est possible d'identifier les différents groupes d'échantillons dont les tendances en matière de contamination par les organoétains et les caractéristiques granulométriques et géochimiques, sont indiquées par les axes 1 et 2. Par exemple, les échantillons situés à droite et en bas, sont des échantillons qui ont tendance à être fins, riches en matière organique et relativement contaminés en organoétains. C'est le cas notamment des échantillons des ports d'Arcachon et de Fontainevieille qui sont majoritairement représentés dans cette partie du plan avec des contributions plus ou moins fortes.

Le diagramme des inerties indique que la première composante qui définit l'axe 1 représente 46,2 % de l'inertie totale. La deuxième composante qui définit l'axe 2 représente 29,4 % de l'inertie totale. Les deux composantes représentent donc 75,6 % de l'inertie totale.

Les variables ayant les plus fortes contributions dans la formation de l'axe 1 sont le C_{org} (15,7 %), le C_{tot} (17,7 %), le S (15,6 %), les fines (20,1 %), les sables (20,2). Cet axe représente donc les paramètres géochimiques et la granulométrie. Les variables MBT, DBT et TBT contribuent respectivement à 24,8 %, 28 % et 27,1 % à la formation de l'axe 2. Cet axe représente donc l'axe de contamination.

Selon le cercle des corrélations, les taux de particules fines, de C_{org} , de C_{tot} , de S augmentent avec les x croissants alors que le taux de sable augmente avec les x décroissants. Les concentrations en MBT, DBT et TBT augmentent avec les y décroissants.

D'après le cercle des corrélations des variables de base, les variables C_{org} , de C_{tot} , S , fines, sont corrélées entre elles et inversement corrélées avec la variables sables. Cette observation revient à dire que pour les sédiments étudiés, plus ils sont fins, plus ils auront tendance à être riches en matière organique. A l'inverse, les sédiments sableux auront tendance à être peu chargés en matière organique. La variable profondeur quant à elle est mal représentée dans cette analyse, elle n'est donc pas considérée.

Ces premiers résultats montrent qu'il existe une corrélation évidente entre les paramètres géochimiques (C_{org} , S) et les particules fines. Il existe également une corrélation évidente des organoétains entre-eux, ce qui laisse supposer une origine commune pour ces composés (le TBT). En revanche, la corrélation entre les paramètres géochimiques et les organoétains n'est pas évidente. En effet, le plan factoriel des individus de base montre l'existence de sédiments sableux de sédiments fin comportant de fortes concentrations (échantillons de Fontainevieille).

2.1.2.2 ACP sur les échantillons de surface

La matrice utilisée pour l'ACP relative aux sédiments de surface comporte 8 colonnes correspondant à 8 variables (MBT, DBT, TBT, C_{org} , C_{tot} , S , fines, sables) et 113 lignes correspondant aux individus (les échantillons). Le cercle des corrélations des variables de base et le plan factoriel des individus de base sont présentés à la Figure 80. Les deux premières composantes représentent 82,1 % de la variance totale avec respectivement 59,8 % pour l'axe 1 et 22,3 % pour l'axe 2.

La contribution des variables C_{org} , C_{tot} , S , fines et sables est supérieures aux autres variables dans la définition de l'axe 1. Cet axe est donc l'axe des paramètres physiques et géochimiques. L'axe 2 est défini par les variables TBT, DBT et MBT dont les contributions sont supérieures aux autres variables.

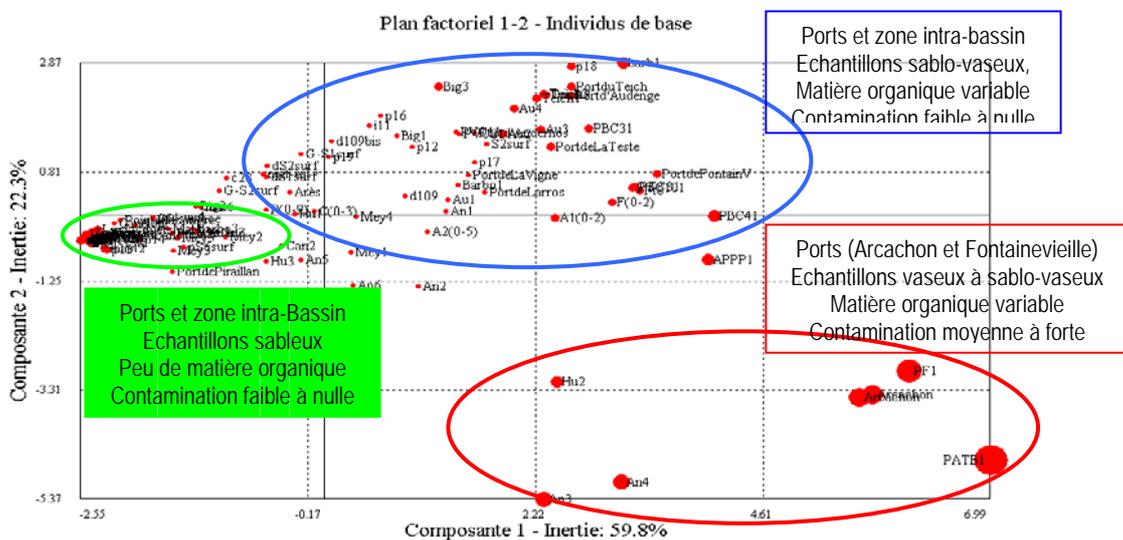
Le plan factoriel des individus de base est donc formé par :

- l'axe 1 qui représente les paramètres géochimiques. Le long de cet axe, le taux de C_{org} , le taux de C_{tot} et le taux de fine augmentent avec les X croissants, alors que le taux de sable augment avec les x décroissants.
- l'axe 2 qui est l'axe de la contamination avec les concentrations de MBT, DBT et TBT augmentant dans le ses des y décroissants.

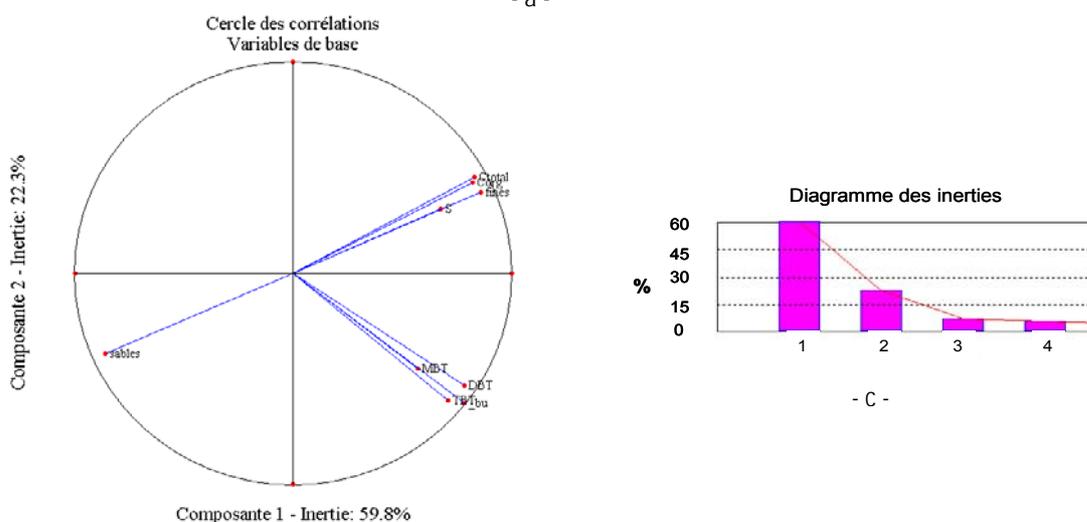
Il met en évidence 7 échantillons qui se détachent du nuage de point par le fait qu'ils aient des concentrations plus ou moins importantes en organoétains. Il s'agit des échantillons de surface provenant des ports de plaisance d'Arcachon, de Fontainevieille, des ports ostréicole d'Andernos et de

La Hume. Comme pour l'ACP précédente, les échantillons des ports de Fontainevieille et d'Arcachon se détachent des autres échantillons. Trois nuages de points peuvent être mis en évidence :

- Un nuage de points assez dense correspondant aux échantillons sableux, peu ou pas contaminés, prélevés dans les ports et dans la zone intra-bassin (cercle vert, Figure 80 a).
- Un nuage de point un peu plus dispersés dans le sens des x croissants, avec des taux de matière organique et de particules fines variables selon les sites de prélèvements et caractérisés par une très faible contamination en organoétains, prélevés principalement dans les zones portuaires et dans le chenaux vaseux de l'intra-bassin (Chenal de L'île et Chenal du Courbey notamment) (cercle bleu, Figure 80 a).
- Un nuage de points dispersés correspondant aux échantillons enregistrant les concentrations les plus élevées



- a -



- c -

- b -

Figure 80: Résultats de l'ACP appliquée aux échantillons de surface prélevés (intra-bassin et ports) - a) plan factoriel des individus de base, - b) cercle des corrélations des variables de base - c) diagramme des inerties.

La tendance qui se dégage de cette ACP va de le sens de ce qui a été constaté pour l'ensemble des échantillons, c'est-à-dire que plus un sédiment est fin, plus il a tendance à être riche en matière organique. A l'inverse, les sédiments sableux ont tendance à être peu chargés en matière organique.

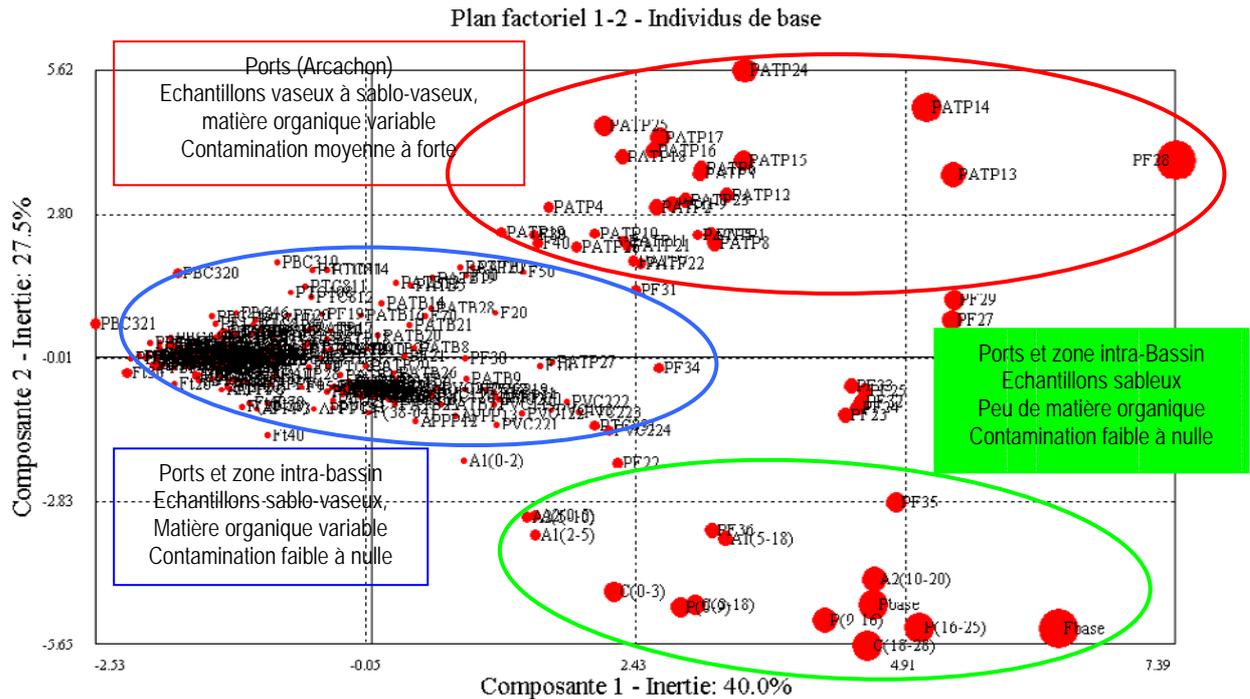
On constate également des sédiments sableux qui enregistrent des concentrations supérieures à ce qui est observé pour de tels sédiments. C'est le cas ici d'échantillons prélevés dans les ports ostréicoles d'Andernos et de La Hume. Ces échantillons enregistrent également des taux de soufre et de carbone plus élevés que ce qui est mesuré en général. Bien que la corrélation entre les organoétains et les paramètres géochimiques ne soit pas évidente d'après le cercle des corrélations, les résultats laissent supposer que la matière organique et le soufre jouent un rôle important dans le « piégeage » des organoétains.

2.1.2.3 ACP sur les échantillons prélevés dans la colonne sédimentaire

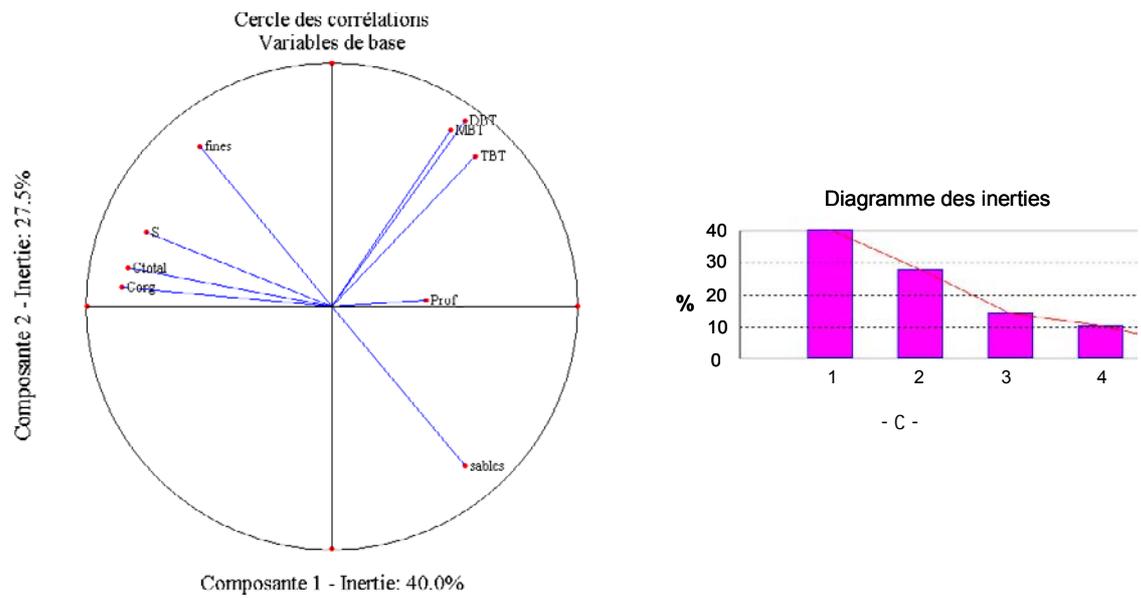
L'ACP relative à l'ensemble des échantillons prélevés dans la colonne sédimentaire a été calculée à partir d'une matrice à 9 colonnes correspondant à 9 variables (MBT, DBT, TBT, C_{org}, C_{tot}, S, fines, sables, profondeur) et 284 lignes correspondant aux individus (les échantillons). Le cercle des corrélations des variables de base et le plan factoriel des individus de base sont présentés à la Figure 81.

Les deux premières composantes représentent 67,5 % de la variance totale avec respectivement 40 % pour l'axe 1 et 27,5 % pour l'axe 2. La contribution des variables C_{org}, C_{tot}, S est supérieure aux autres variables dans la définition de l'axe 1. Cet axe est donc l'axe des paramètres géochimiques. L'axe 2 est défini par les variables TBT, DBT, MBT, fines et sables dont les contributions sont supérieures équivalentes et largement supérieures aux contributions des autres variables. La variable profondeur est mal représentée et ne contribue que très faiblement à la formation des axes 1 et 2. Elle ne sera donc pas considérée dans cette analyse. Le plan factoriel des individus de base est donc formé par :

- l'axe 1 qui représente les paramètres géochimiques. Le long de cet axe, le taux de C_{org}, le taux de C_{tot} et le S augmentent avec les x décroissants,
- l'axe 2 qui est l'axe de la contamination et l'axe de granulométrie. Le long de cet axe, les concentrations en MBT, DBT et TBT augmentent dans le sens des y croissants. Les fines augmentent dans le sens des y croissants alors que les sables augmentent dans le sens des y décroissants.



- a -



- b -

- c -

Figure 81: Résultats de l'ACP appliquée aux échantillons prélevés dans les carottes sédimentaires - a) plan factoriel des individus de base - b) cercle des corrélations des variables de base - c) diagramme des inerties.

D'après cette ACP, trois groupes d'échantillons peuvent être différenciés :

- un groupe d'échantillons sableux, très peu contaminés et faiblement chargés en matière organique et en composés soufrés (cercle vert, Figure 81 a)

- un groupe d'échantillons moyennement contaminés, vaseux à sablo-vaseux et assez riches en matière organique (cercle bleu, Figure 81 a)
- un groupe d'échantillons vaseux, caractérisés par une contamination élevée et des taux assez faible en matière organique et en composés soufrés (cercle rouge, Figure 81 a)

Par ailleurs, des lots et des échantillons individuels, se détachent des nuages de points. Ce sont d'une part, des échantillons collectés dans les carottes des ports de Fontainevieille et d'Arcachon et qui enregistrent des concentrations élevées en organoétains, et, d'autres part, des échantillons prélevés dans les ports d'arès, de Cassy et de Pirailan, dont les sédiments sont sableux et peu ou pas contaminés en organoétains.

Cette ACP donne la tendance générale de la répartition des organoétains dans les sédiments des zones portuaires. Comme les deux premières ACP, cette ACP sur les échantillons des carottes portuaires, montre que certains échantillons qui enregistrent des concentrations assez forte en organoétains n'enregistrent pas spécialement des taux élevés en matière organique ou en composés soufrés. Pour expliquer cette observation, trois hypothèses peuvent être avancées :

- les organoétains sont associés principalement aux particules fines, silteuse ou argileuse, d'origine minérale
- les fortes contaminations pourraient correspondre à des zones où s'est produit un apport ponctuel en TBT (particules de peinture par exemple) à partir desquelles il y a eu un phénomène de diffusion dans les sédiments. Les organoétains seraient principalement associés aux particules de peinture présentes dans les sédiments.
- la faible proportion de matière organique (0,3 à 0,5 %) qui constitue le sédiment contient tous les organoétains mesurés. On mesure alors la contamination relative à la matière organique contenue dans l'échantillon de sédiment. Les organoétains pourraient être contenus dans des fragments détritiques végétaux par exemple comme l'on démontré Quevauvillier *et al* (1990) au cours d'une étude sur la répartition des organoétains en fonction de la taille des particules. Les organoétains pourraient être associés à la matière organique par une simple adsorption sur la surface des particules (en raison de la forte capacité d'adsorption des débris organiques et des silts et argiles), ou bien fortement liés chimiquement à la matière organique.

Conclusion sur les ACP

Les ACP appliquées à l'ensemble des échantillons collectés, aux échantillons de surface (intra-bassin et zones portuaires) ainsi qu'aux échantillons collectés à partir de carottes sédimentaires, permettent de mettre en évidence une tendance générale qui montre une corrélation évidente entre la charge en matière organique, le taux de particules fines. En revanche, elle ne montre pas de corrélation très nette entre ces paramètres et les organoétains. En effet, des concentrations élevées en organoétains sont enregistrées à la fois dans des sédiments vaseux riches en matière et en composés soufrés et dans des sédiments de sable fins faiblement chargés en matière organique ou en composés soufrés. On peut donc supposer que les organoétains peuvent être exclusivement associés à la matière organique contenue dans le sédiment, dans ce cas on mesure en quelque sorte, une concentration « relative » associée à la matière organique comme par exemple des débris végétaux. Il serait alors intéressant de pouvoir isoler la fraction organique de la fraction minérale et de mesurer les concentrations en organoétains dans chaque fractions. Les organoétains pourraient être associés à la matière organique par une simple adsorption sur la surface des particules (en raison de la forte capacité d'adsorption des débris organiques et des silts et argiles), ou bien fortement liés chimiquement à la matière organique. Enfin, les organoétains pourraient également être associés à des particules d'origines minérales telles que les silts et/ou les argiles.

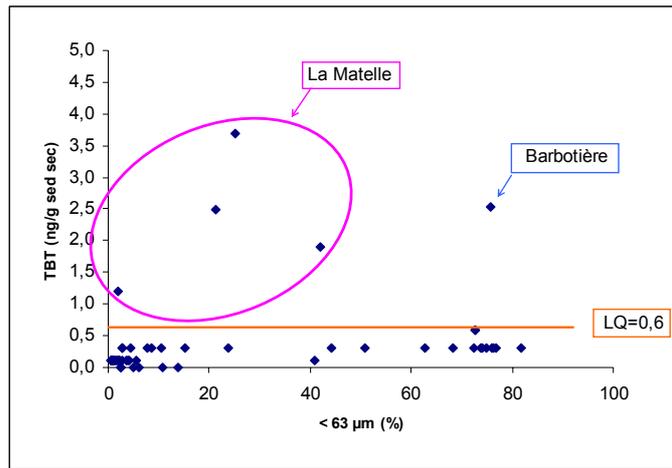
Afin d'affiner les résultats obtenus à partir des ACP, les corrélations entre le Corg, le soufre, la granulométrie, et les organoétains ont été étudiés pour les trois grands groupes de sédiments, c'est-à-dire, les sédiments de surface intra-bassin, les sédiments de surface portuaires et les sédiments prélevés par carottage.

2.2 Corrélations avec la granulométrie

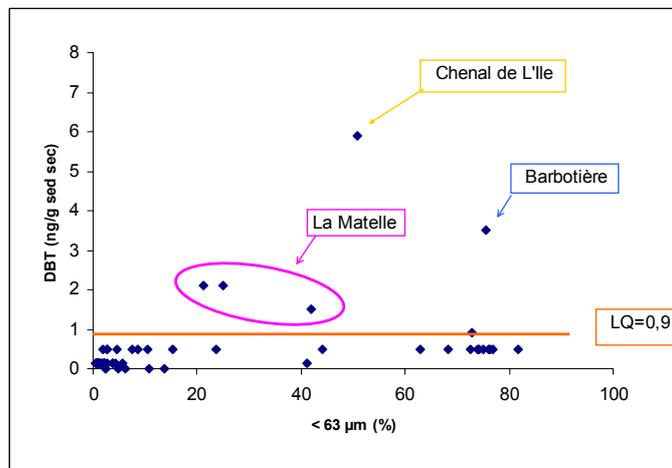
2.2.1 Dans les sédiments intra-bassin

La Figure 82 présente les corrélations entre le TBT, le DBT et le MBT et le taux de particules inférieures à 63 μm dans les échantillons de surface de la zone intra-bassin. Sur chaque graphique, la limite de quantification du TBT, du DBT et du MBT est indiquée par une droite orange.

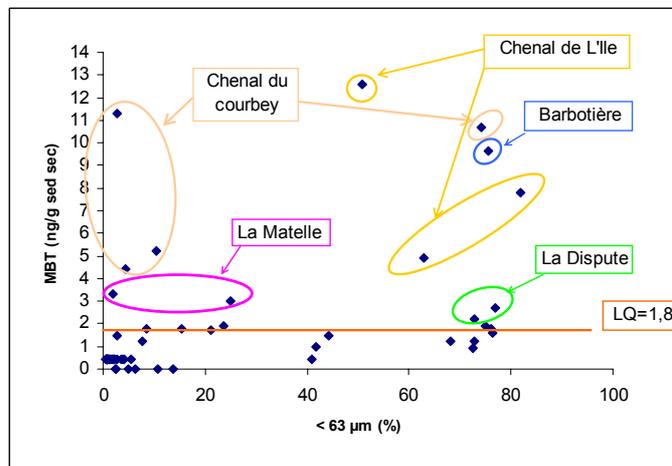
Les graphiques de corrélation relatifs à chaque espèce (MBT, DBT et TBT) permettent de discriminer des échantillons appartenant à différents sites de prélèvements.



- a -



- b -



- c -

Figure 82: Corrélation entre les concentrations en - a) TBT - b) DBT - c) MBT, et les particules fines (< 63 μm) dans les sédiments de surface intra-bassin

Pour chaque espèce, les mêmes sites que les sites discriminés en fonction du taux de C_{org} et de S , se distinguent. Il s'agit :

- pour le graphique TBT en fonction de < 63 μm, des sites de La Matelle et de La Barbotière,

- pour le graphique DBT en fonction de $< 63 \mu\text{m}$, des sites de La Matelle, La Barbotière, le Chenal de L'Ile et la Dispute,
- pour le graphique MBT en fonction de $< 63 \mu\text{m}$, des sites de La Matelle, La Barbotière, le Chenal de L'Ile, la Dispute et le Chenal du Courbey.

2.2.2 Dans les sédiments de surface portuaires

Les graphiques de la Figure 83 présentent les concentrations en TBT des échantillons de surface prélevés dans les zones portuaires en fonction des particules inférieures à $63 \mu\text{m}$ (%). L'ensemble des échantillons dont les valeurs en TBT s'échelonnent de 1 à 275 ng.g^{-1} est représenté dans le graphique a. Le graphique b présente les échantillons dont les valeurs vont de 0 à 50 ng.g^{-1} .

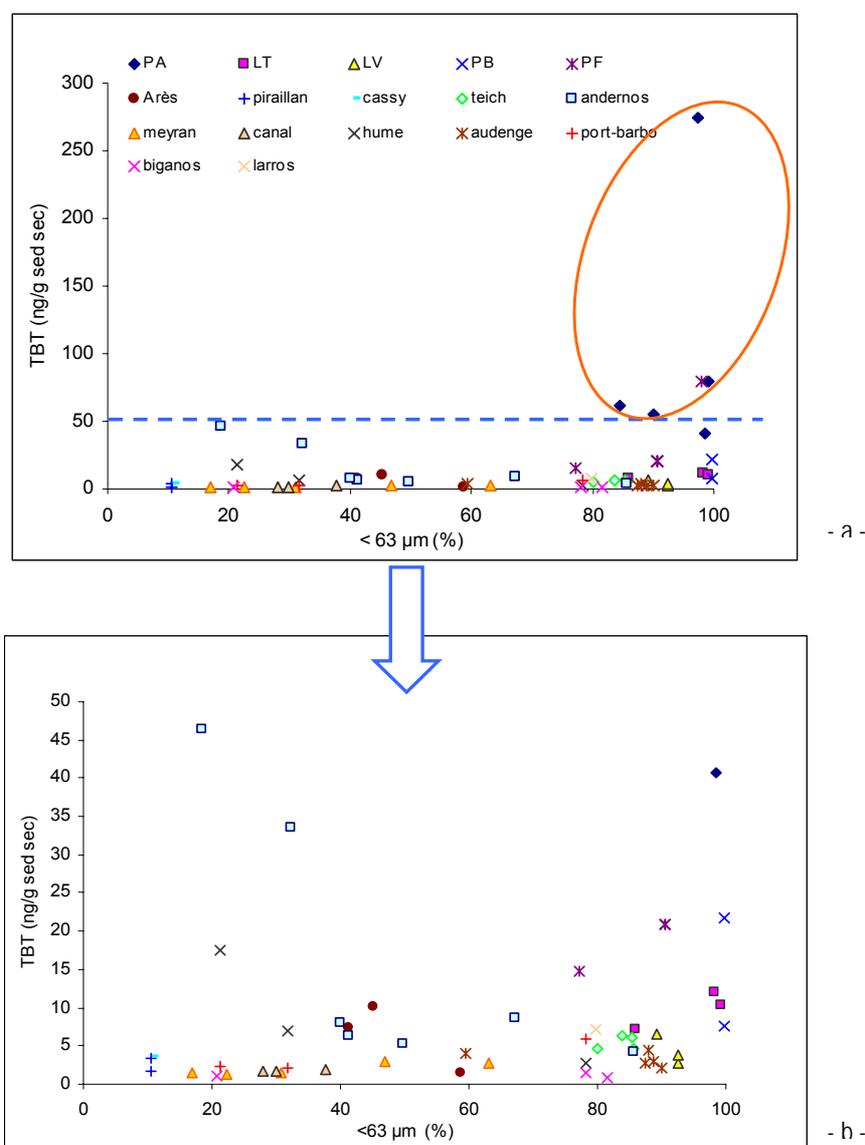


Figure 83: Corrélation entre les concentrations en TBT et la granulométrie dans les sédiments de surface portuaires

Le graphique de corrélation en fonction de la granulométrie permet de discriminer des échantillons de sédiments des ports de Fontainevieille et d'Arcachon dont les concentrations en organoétains sont comprises entre 50 et 280 ng.g⁻¹. Pour les échantillons dont les concentrations en TBT sont comprises entre 10 et 50 ng.g⁻¹, les échantillons discriminés par le C_{org} , sont également discriminés par la granulométrie. Il s'agit des échantillons des ports d'Arcachon, de La Teste, de Fontainevieille, du Bety dont le taux de particules inférieures à 63 μm est compris entre 80 et 100 %, et des ports de La Hume et d'Andernos dont les sédiments sont sablo-vaseux avec un taux de particules fines compris entre 20 et 30%.

2.2.3 Dans les carottes sédimentaires

La Figure 84 présente les graphiques de corrélation entre les concentrations en TBT (en ng.g⁻¹) et le taux de particules inférieures à 63 μm (%) enregistrés dans les échantillons des carottes sédimentaires. Les graphiques présentés montrent que la granulométrie est très fine pour toutes les carottes portuaires avec un taux de particules < 63 μm variant entre 75 et 100 %, de la surface jusqu'à la base de la carotte. Seuls les échantillons de la carotte PFC enregistrent une granulométrie variable avec la profondeur et de façon très aléatoire entre (25 et 100% de particules < 63 μm), les particules sableuses étant mélangées aux particules silteuses et argileuses.

D'autres part, la carottes de Fontainevieille (PF A) et la carottes du port d'Arcachon (PATP) comportent des échantillons dont le pourcentage de particules <63 μm est inférieur au reste de la carotte. Pour la carotte PF A, il s'agit d'échantillons sableux (11 % de particules < 63 μm) prélevés à la base de la carotte et dont les concentrations en organoétains sont très faibles. Pour la carotte PATP, il s'agit également d'un échantillon prélevé en profondeur, à la base de la carotte avec un taux de particules fines de 50 %.

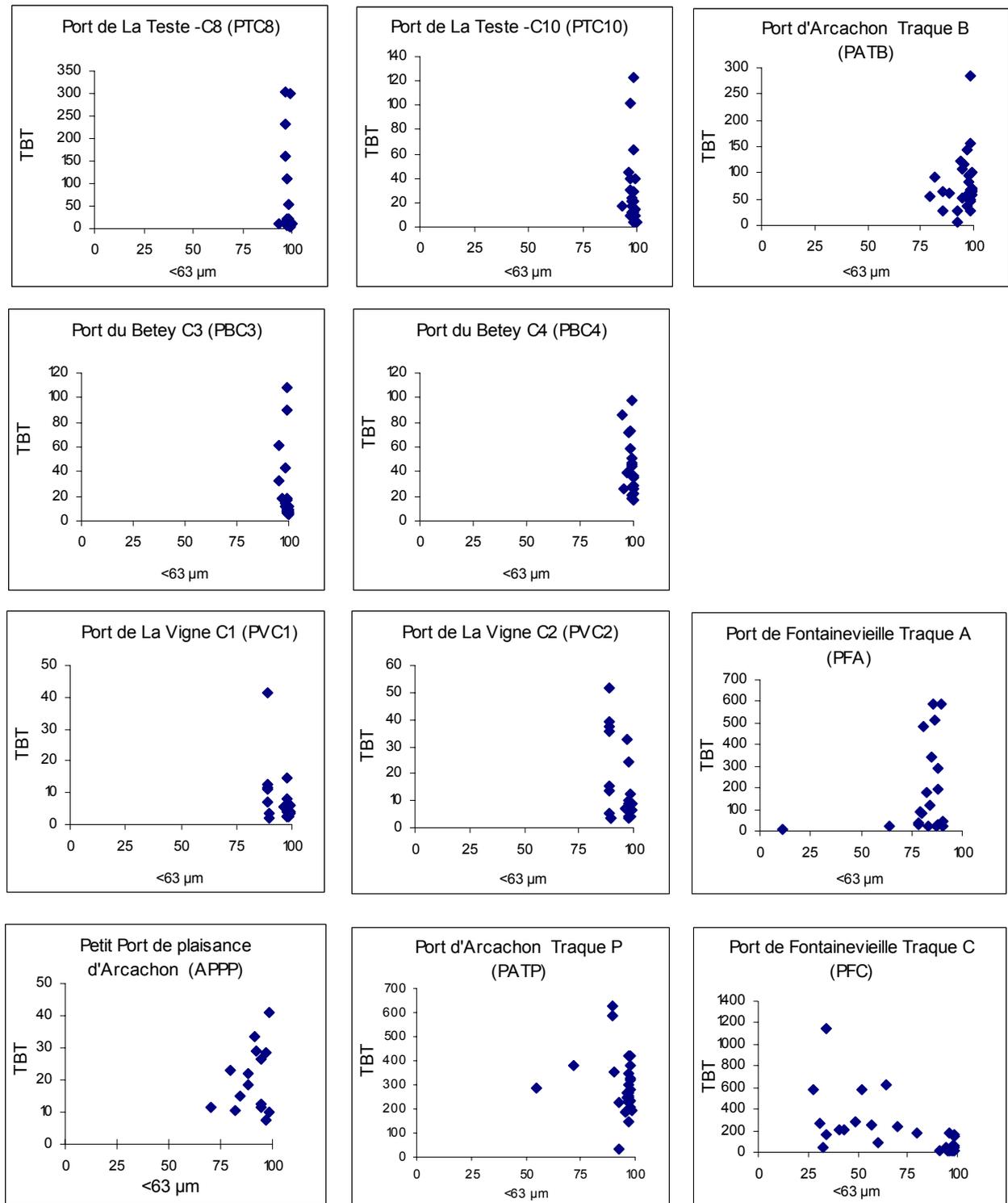


Figure 84: Corrélation entre les concentrations en TBT et la granulométrie dans la colonne sédimentaire

de nombreux débris coquilliers. Le site du pré salé de La Barbotière est situé sur la bordure interne sud du Bassin d'Arcachon en zone intertidale, immergée uniquement lors des grands coefficients de marées. Ce site présente la particularité d'être colonisé massivement par des spartines et des salicornes. Ces deux sites se distinguent des autres sites de la zone intra-bassin, par des concentrations en TBT plus élevées. Ces concentrations sont comprises entre 1,2 et 3,7 ng.g⁻¹ dans les sédiments de la Matelle et 2,5 ng.g⁻¹ dans les sédiments du pré salé de La Barbotière. Par ailleurs, ces deux sites se distinguent entre eux par le taux de C_{org} qui est de 0,4 % en moyenne dans les sédiments de La Matelle et 10 % dans les sédiments du pré salé de La Barbotière. Le site de La Matelle est caractérisé par des sédiments fins riches en débris coquilliers et peu chargé en matière organique alors que le site de la Barbotière est très chargé en matière organique.

Ces deux sites ont donc un point commun qui est leur niveau de concentrations en TBT mais sont différents par leurs caractéristiques géochimiques avec des taux de matière organique dont les valeurs diffèrent environ d'un facteur 10.

✓ Corrélation entre le DBT et le C_{org}

La Figure 86 présente les valeurs de TBT en fonction du taux de carbone pour les échantillons de surface de la zone intra-bassin. La limite de quantification du DBT est indiquée par une droite orange.

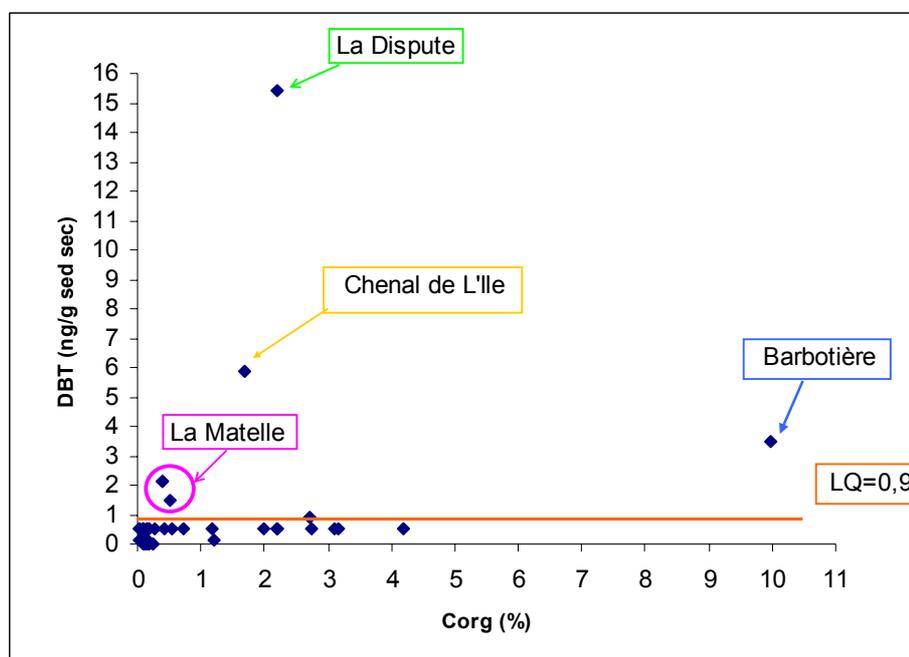


Figure 86: Corrélation entre les concentrations en DBT et le taux de C_{org} dans les sédiments de surface intra-bassin

La représentation graphique du DBT en fonction du C_{org} permet de discriminer certains échantillons appartenant à 4 sites différents. Il s'agit des sites de La Dispute, de La Matelle, du Chenal de L'Ile et du

pré salé de La Barbotière. Les autres échantillons ont tous des concentrations en DBT inférieures à la limite de quantification et des taux de carbone organique allant de 0,4 à 4,2 %.

Comme pour le graphique de la Figure 83, les sites de La Barbotière et de La Matelle se distinguent à nouveau des autres sites. Les sédiments de La Matelle ont des concentrations en DBT de 1,5 et de 2,2 ng.g^{-1} pour des taux en C_{org} respectifs de 0,5 % et 0,4 %. Les sédiments du pré salé de La Barbotière enregistrent une concentration en DBT de 3,5 pour un taux de Corg de 10%. Par rapport au graphique précédent deux sites supplémentaires apparaissent, il s'agit des sites de La Dispute (centre du Bassin) et du Chenal de L'Ile (centre du Bassin à proximité de l'Ile aux oiseaux). Le site de La Dispute est une ancienne souille servant de réceptacle aux débris d'huîtres et aux divers supports plastiques et métalliques utilisés pour l'élevage. Ces deux sites enregistrent des taux de C_{org} équivalents de l'ordre de 2% mais leurs concentrations en DBT sont différentes. En effet, la concentration en DBT enregistrée dans l'échantillon prélevé dans le Chenal de l'Ile est de 5,9 ng.g^{-1} alors qu'elle est de 15,4 ng.g^{-1} pour l'échantillon de La Dispute.

✓ Corrélation entre le MBT et le C_{org}

La représentation graphique des valeurs de MBT en fonction du taux de carbone pour les échantillons de surface de la zone intra-bassin est présentée à la Figure 87. La limite de quantification du MBT est indiquée par une droite orange.

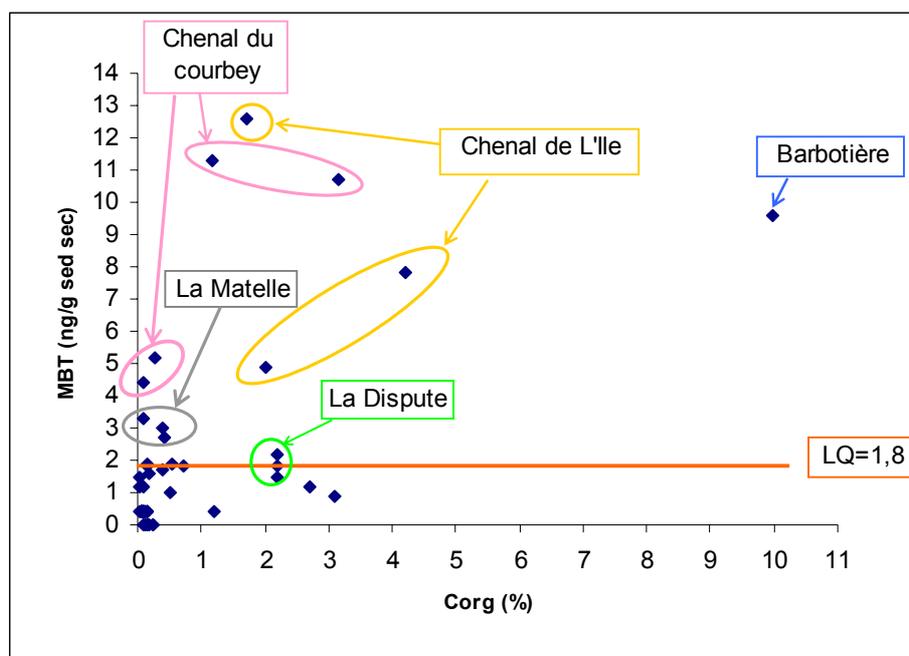


Figure 87: Corrélation entre les concentrations en MBT et le taux de Corg dans les sédiments de surface intra-bassin

Le graphique de la Figure 87 permet de discriminer 5 sites selon leurs taux de C_{org} et leur niveau de concentration en MBT : le Chenal du Courbey, le Chenal de l'Île, le pré salé de La Barbotière, La Matelle et La Dispute. Les niveaux de concentrations en MBT au-delà de la limite de quantification ($1,8 \text{ ng.g}^{-1}$) sont compris entre $2,2 \text{ ng.g}^{-1}$ et $12,6 \text{ ng.g}^{-1}$. Les niveaux les plus élevés en MBT (entre 10 et 13 ng.g^{-1}) sont enregistrés pour des échantillons prélevés dans le Chenal du Courbey et dans le pré salé de La Barbotière. Les échantillons prélevés au niveau du Chenal de l'Île et du Chenal du Courbey, enregistrent des niveaux de concentrations variés en MBT. Pour le Chenal du Courbey, un premier lot d'échantillons enregistre un niveau de contamination d'environ 5 ng.g^{-1} avec un taux de C_{org} de l'ordre de 0,3 %. Un second lot d'échantillons enregistre un niveau de contamination d'environ 11 ng.g^{-1} avec des taux de C_{org} variant entre 1,2 % et 3,2 %. Pour le Chenal de l'Île, les échantillons enregistrent des contaminations en MBT de $4,9 \text{ ng.g}^{-1}$, $7,8 \text{ ng.g}^{-1}$ et $12,6 \text{ ng.g}^{-1}$ avec des taux de C_{org} respectifs de 2 %, 4,2 % et 1,7%.

Conclusion sur la corrélation entre les organoétains et le C_{org}

Les trois graphiques présentés sur les corrélations entre les concentrations en organoétains (MBT, DBT et TBT) et le taux de C_{org} dans les sédiments de surface intra-bassin ont permis de discriminer les zones de prélèvements pour lesquelles certains échantillons enregistrent des concentrations supérieures aux limites de quantification relatives aux trois espèces butylées. Il s'agit des sites de La Matelle, La Dispute, du pré salé de La Barbotière, du Chenal de l'Île et du Chenal du Courbey. La tendance générale déterminée par l'étude ACP se vérifie pour les sites de La Dispute, du pré salé de La Barbotière et du Chenal de l'Île, c'est-à-dire que les concentrations en organoétains sont enregistrées principalement dans des sédiments fins plus ou moins riches en matière organique. En effet, le taux de C_{org} enregistré pour ces sites varie entre 2 et 10 %. En revanche, les sédiments prélevés sur le site de La Matelle et certains prélevés sur le site du Courbey sont relativement peu chargés en matière organique (environ 0,5 % de C_{org}) mais enregistrent des concentrations supérieures au niveau moyen enregistré pour la zone intra-bassin, comprises environ entre 1 et 5 ng.g^{-1} pour les trois espèces TBT, DBT et MBT.

2.3.1.2 Dans les sédiments de surface des zones portuaires

Les graphiques de la Figure 88 présentent les concentrations en TBT des échantillons de surface prélevés dans zones portuaires en fonction du taux de C_{org} enregistré pour chaque échantillon. L'ensemble des échantillons dont les valeurs de TBT s'échelonnent de 1 à 275 ng.g^{-1} sont présentés

dans le graphique a. Le graphique b présente uniquement les échantillons dont les valeurs sont inférieures à 50 ng.g⁻¹.

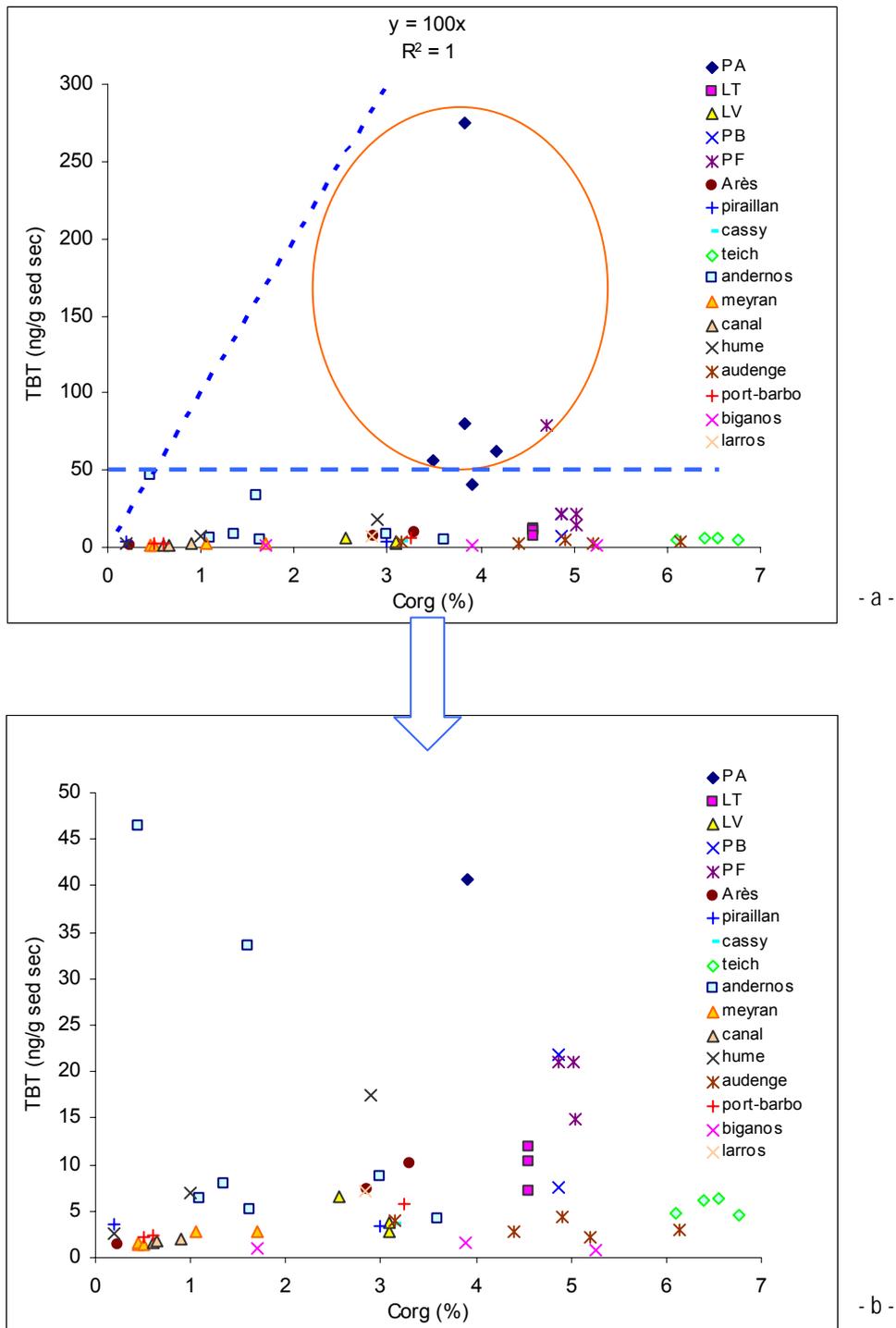


Figure 88: Corrélation entre les concentrations en TBT et le taux de Corg dans les sédiments de surface portuaires

Cette représentation graphique montre que la majorité des échantillons prélevés ont des concentrations en TBT inférieures à 50 ng.g⁻¹ avec des taux de Corg variable, compris entre 0,2 et 6,8 %. Seuls quatre échantillons prélevés dans les ports d’Arcachon et de Fontainevieille ont des concentrations

supérieures à 50 ng.g^{-1} , comprises entre 56 et 275 ng.g^{-1} , avec des taux des C_{org} variant entre $3,8$ et 5 %. D'autre part, tous les points dans ce graphique de corrélation se répartissent sous une droite dont l'équation est égale à $\text{TBT} = 100 * C_{\text{org}}$.

En ce qui concerne les échantillons dont la concentration en TBT est inférieure à 50 ng.g^{-1} , 75 % des points (3^{ème} quartile) ont des concentrations inférieures à 10 ng.g^{-1} . Au-dessus de 10 ng.g^{-1} , deux lots d'échantillons et un échantillon isolé, se distinguent par leur taux de C_{org} . Les échantillons des ports de La Teste (1), de Fontainevieille (3), du Betey (1) et d'Arcachon forment un premier lot caractérisé par des concentrations en C_{org} relativement élevés, compris entre $3,9$ et 5 %, et des concentrations en TBT comprises entre 12 et $40,8 \text{ ng.g}^{-1}$. L'échantillon isolé correspond à 1 échantillon prélevé dans le port de La Hume dont la concentration en TBT est de $17,4 \text{ ng.g}^{-1}$, et le taux de C_{org} , de $2,9$ %. Deux échantillons prélevés dans le port ostréicole d'Andernos forment un autre lot d'échantillons, dans lequel un échantillon enregistre une concentration en TBT de $33,5 \text{ ng.g}^{-1}$ et un taux de C_{org} de $1,5$ %, et un autre échantillon enregistre une concentration en TBT de $46,5 \text{ ng.g}^{-1}$ et un taux de C_{org} de $0,5$ %. Ces échantillons d'Andernos ne suivent pas la tendance générale qui s'applique pour la majorité des échantillons. En effet, la plus forte concentration en TBT est enregistrée dans l'échantillon le moins riche en matière organique. Ce résultat laisse supposer que le TBT peut être associé à du C_{org} de type détritique comme les débris végétaux par exemple.

Enfin, les échantillons dont les concentrations en TBT sont inférieures à 10 ng.g^{-1} , enregistrent des taux de C_{org} variables compris entre $0,2$ et $6,5$ %. Aucune corrélation évidente ne peut être mise en évidence dans cet ensemble d'échantillons.

2.3.1.3 Dans les carottes sédimentaires

La Figure 89 présentent les graphiques de corrélation entre les concentrations en TBT (en ng.g^{-1}) et le taux de C_{org} (%) enregistrés dans les échantillons des carottes sédimentaires.

Les sept premiers graphiques présentés concernent les carottes des ports de La Teste (C8 et C10), d'Arcachon (PATB), du Betey (C3 et C4) et de Fontainevieille (PFA et PF-C). Les échantillons de chaque profil présente la particularité d'avoir un taux de carbone organique relativement constant dont les valeurs sont comprises environ entre 3 et 5 % pour les échantillons de La Teste, entre $2,4$ et 5 % pour les sédiments de la carotte PATB du port de plaisance d'Arcachon, entre 3 et 6 % pour les échantillons des carottes du port du Betey et des carottes du port de Fontainevieille. La carotte C8 du port de La Teste et la carotte A du port de Fontainevieille, ont toutes les deux un échantillon pour lequel

le taux de C_{org} est plus faible que la moyenne enregistrée pour les autres échantillons et une concentration en TBT quasi nulle. La carotte C du port de Fontainevieille, comprend trois échantillons dont les valeurs en C_{org} sont plus faibles que pour les autres échantillons avec des valeurs comprises entre 0,2 et 0,45 %. Pour les trois carottes, les faibles valeurs enregistrées pour le C_{org} s'expliquent car ces échantillons ont été prélevés à la base de chaque carotte dans le substrat sableux (sable grisâtre très fin).

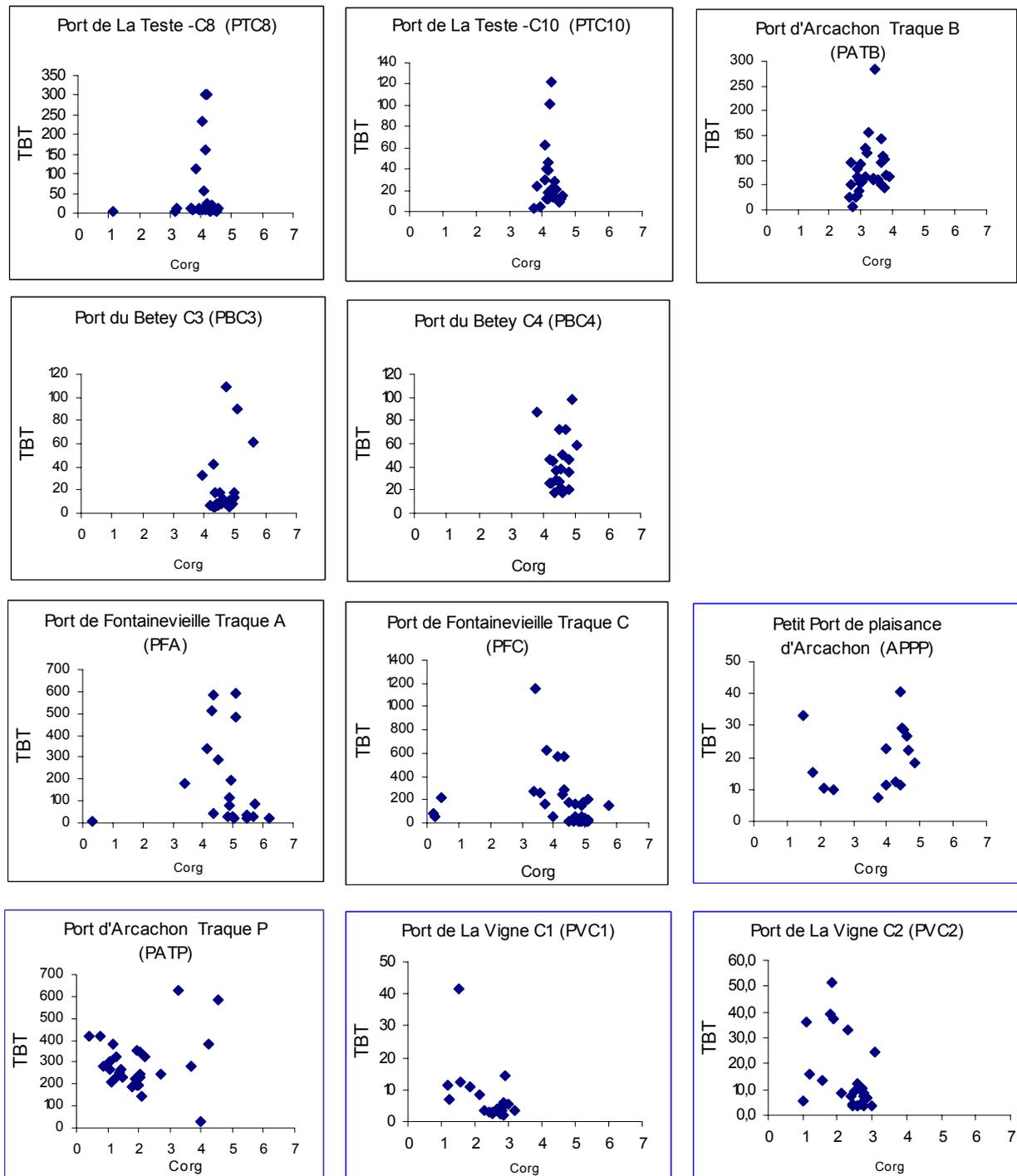


Figure 89: Corrélation entre les concentrations en TBT et le taux de C_{org} dans la colonne sédimentaire

Les quatre autres graphiques présentés concernent les ports d'Arcachon (PATP, APPP) et de La Vigne (PVC1 et PVC2). A la différence des échantillons des carottes présentées précédemment, les échantillons de ces quatre carottes enregistrent des taux assez variables de C_{org} . De plus, les concentrations élevées en TBT de certains échantillons ne coïncident pas systématiquement avec des taux élevés de C_{org} . C'est le cas notamment de certains échantillons de la carotte PATP pour laquelle une concentration de 418 ng.g⁻¹ de TBT est enregistrée dans un échantillon dont la teneur en C_{org} est de 0,4%. D'autres part, les teneurs en C_{org} enregistrées dans les sédiments de ces carottes sont comprises dans des gammes de valeurs plus faibles et plus étendues que pour les sept carottes précédentes. Les échantillons des carottes de La Vigne enregistrent des teneurs en C_{org} comprises entre 1 et 3 %, ceux de la carotte du Petit Port de Plaisance d'Arcachon (APPP) enregistrent des teneurs comprises entre 1,5 et 5% et ceux de la carotte PATP du port de plaisance d'Arcachon enregistrent des teneurs comprises entre 0,4 et 4,5 %.

Globalement, les teneurs en C_{org} enregistrées dans les sédiments des carottes portuaires sont comprises entre 2 et 5 % à l'exception des sédiments du port de La Vigne pour lesquels les teneurs en C_{org} sont plus faibles et comprises entre 1 et 3 %, et des sédiments de la traque P du port d'Arcachon dont les valeurs s'étendent de 0,4 à 4,5 %. Contrairement aux échantillons des carottes de La Teste et de Fontainevieille qui enregistrent des teneurs en C_{org} de l'ordre de 0,2 à 0,45 %, les échantillons de la Traque P d'Arcachon qui enregistrent de telles teneurs en C_{org} , ne sont pas les échantillons de la base de la carotte et ne sont donc pas des échantillons sableux. Il n'y a aucune relation avec la profondeur ou la granulométrie puisque ces teneurs sont enregistrées dans des sédiments fins avec plus de 90 % de particules fines.

2.3.2 Corrélation en fonction du S

2.3.2.1 *Dans les sédiments de surface de la zone intra-bassin*

La Figure 90 présente les corrélations entre le TBT, le DBT et le MBT et le taux de soufre dans les échantillons de surface de la zone intra-bassin. Sur chaque graphique, la limite de quantification de chaque espèce (TBT, DBT et MBT) est indiquée par une droite orange.

Comme pour les corrélations entre le C_{org} et le TBT, le DBT et le MBT, chaque graphique permet discriminer des échantillons appartenant à différents site de prélèvements. Pour chaque espèce, les mêmes sites se distinguent. Il s'agit :

- pour le graphique TBT en fonction de S, des sites de La Matelle et de La Barbotière,
- pour le graphique DBT en fonction de S, des sites de La Matelle, La Barbotière, le Chenal de L'île et la Dispute,
- pour le graphique MBT en fonction de S, des sites de La Matelle, La Barbotière, le Chenal de L'île, la Dispute et le Chenal du Courbey

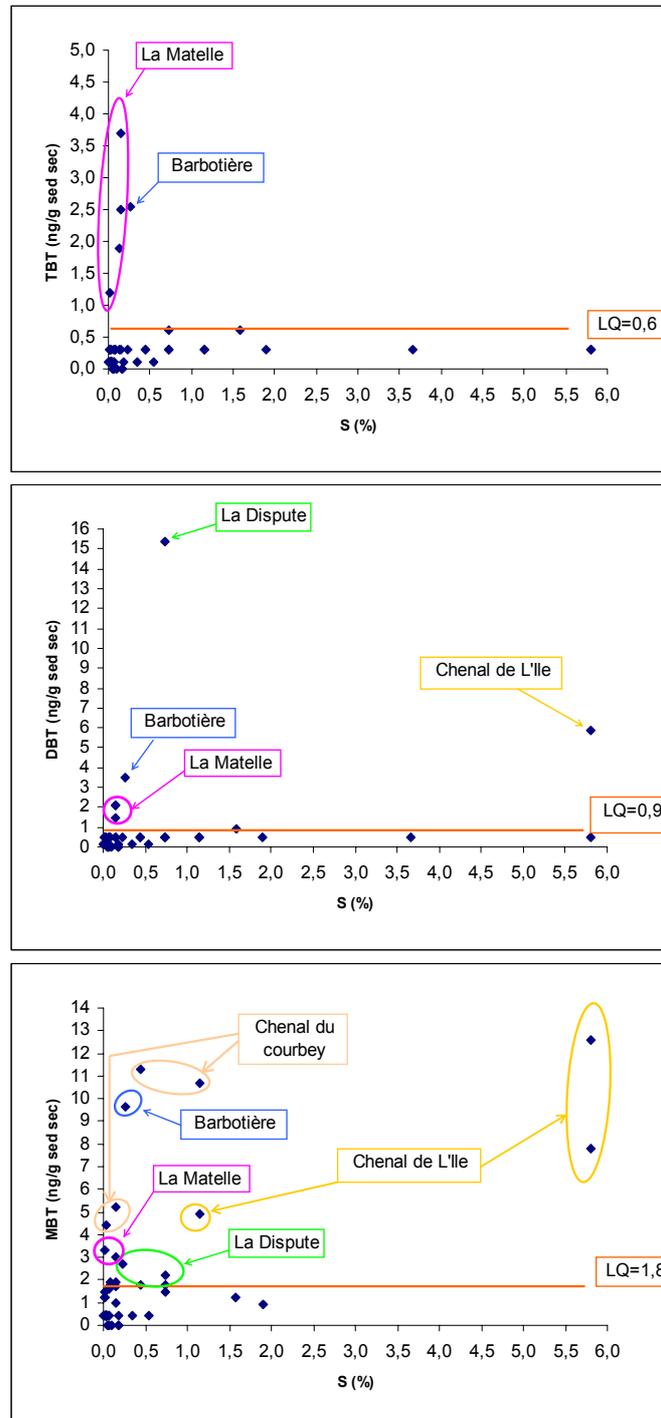


Figure 90: Corrélation entre les concentrations en - a) TBT - b) DBT - c) MBT, et les particules fines (< 63 μm) dans les sédiments de surface intra-bassin

Ces sites enregistrent des concentrations très faibles en organoétains (entre <LD et 4 pour le TBT, entre < LD et 15 pour le DBT et entre < LD et 14 pour le MBT) et des taux de soufre variables selon les sites considérés entre 0,2 et 1 % pour la plupart des sites à l'exception du chenal de L'île dont le taux de soufre atteint des valeurs importante de l'ordre de 6%. Ces fortes valeurs sont enregistrées pour des échantillons prélevés dans un herbier à zostère. Ce sont les mêmes échantillons qui enregistrent des taux élevés (autour de 5%) en C_{org} .

2.3.2.2 Dans les sédiments de surface portuaires

Les graphiques de la Figure 91 présentent les concentrations en TBT des échantillons de surface prélevés dans les zones portuaires en fonction du taux de S.

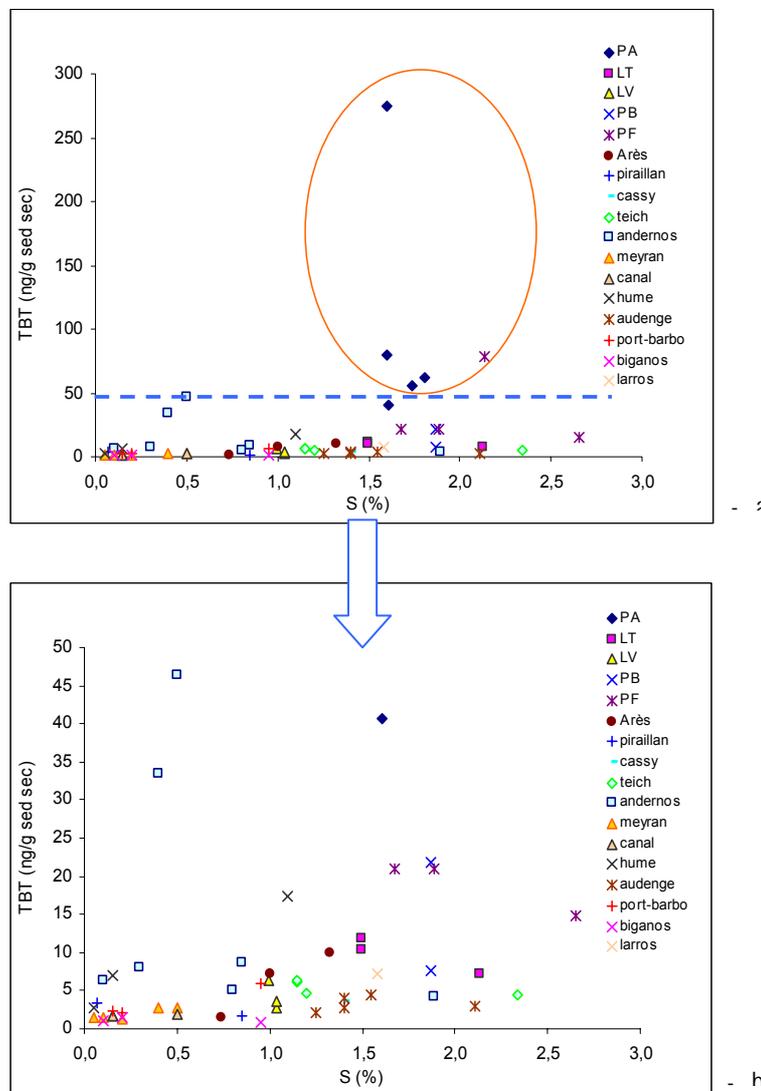


Figure 91: Corrélation entre les concentrations en TBT et le taux de S dans les sédiments de surface portuaires

Comme pour la corrélation du TBT en fonction du S, les mêmes lots d'échantillons se distinguent. Les ports d'Arcachon et de Fontainevieille dont les concentrations en TBT sont comprises entre 56 et 275 ng.g⁻¹, enregistrent des taux de soufre compris entre 1,6 et 2,1 %. De la même façon, certains échantillons dont les concentrations sont comprises entre 10 et 50 ng.g⁻¹, se distinguent entre-eux. Il s'agit des échantillons prélevés dans les ports de La Teste (1) de Fontainevieille (3), du Betey (1) et d'Arcachon (1) dont les taux de soufre sont compris entre 1,6 et 1,9 %, un échantillon prélevé dans le port de La hume dont le taux de soufre est de 1,1 % et des échantillons prélevés dans le port d'Andernos avec des taux de soufre de 0,4 et 0,5%.

Comme pour le S, les échantillons dont les concentrations en TBT sont inférieures à 10 ng.g⁻¹, enregistrent des taux de S variables compris entre 0,1 et 2,3 %. De même, aucune corrélation évidente ne peut être mise en évidence dans ce nuage de points.

2.3.2.3 Dans les carottes sédimentaires

La Figure 92 présente les graphiques de corrélation entre les concentrations en TBT (en ng.g⁻¹) et le taux de S (%) enregistrés dans les échantillons des carottes sédimentaires.

Les graphiques montrent que pour la majorité des carottes sédimentaires, le S est relativement constant de la surface vers le fond avec des taux variant entre 1 et 3% à l'exception des échantillons des carottes PATP dont les valeurs s'échelonnent entre 0,3 et 2 % et des échantillons de carottes du port de La Vigne dont les valeurs sont comprises entre 0,3 et 1,2. De plus, la carotte PATP se distingue des autres carottes par le fait que le taux de soufre enregistré dans les échantillons est assez variable avec la profondeur, ce qui est également observé pour le taux de C_{org}.

D'autres part, comme ce qui a été constaté pour le C_{org}, les carottes sédimentaires des ports de Fontainevieille (PF A et PF C) et de La Teste (PTC8) comportent des échantillons dont les valeurs de soufre sont très basses par rapport au taux moyen enregistré dans les autres échantillons. Il s'agit d'échantillons sableux prélevés à la base des carottes caractérisés par de très faibles concentrations en organoétains et de faibles teneurs en S (de l'ordre de 0,4 %).

D'après les résultats observés à partir des graphiques de corrélations, il est possible d'établir un parallèle entre ce qui est observé pour le C_{org} et le S. Cette observation confirme ce qui a été mis en évidence par les ACP, démontrant la corrélation entre le C_{org} et le S.

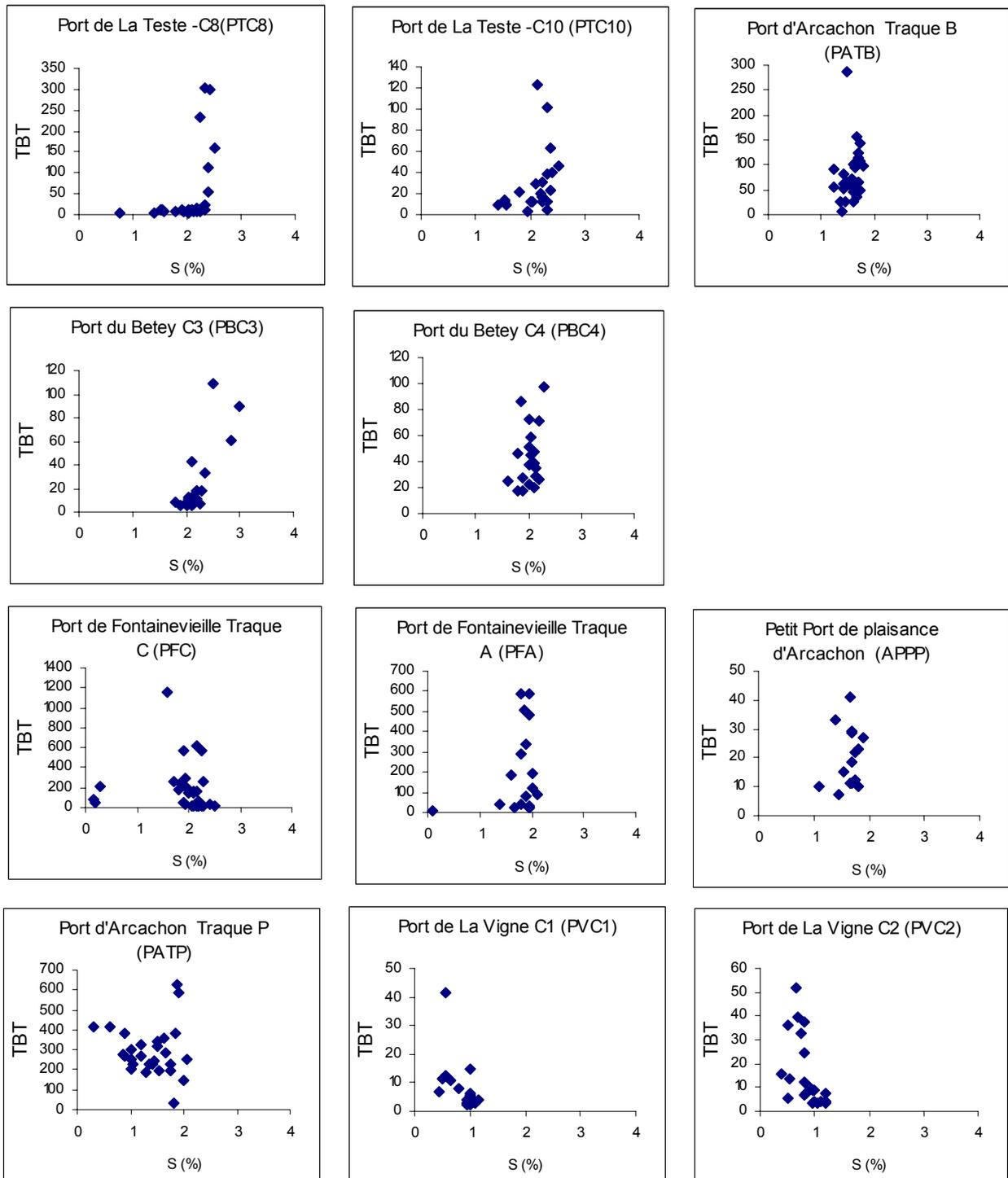


Figure 92: Corrélation entre les concentrations en TBT et le taux de S dans la colonne sédimentaire

2.4 Dégradation du TBT

2.4.1 Comportement des organoétains dans les sédiments de surface

2.4.1.1 TBT/DBT vs TBT

Les rapports TBT/DBT ou TBT/ Σ Bu sont généralement utilisés comme indicateurs de dégradabilité du TBT ou comme indicateurs d'apports récents dans les différents compartiments environnementaux (Devier, 2003). La représentation graphique du ratio TBT/DBT en fonction de la concentration en TBT permet de discriminer des groupes d'échantillons. La Figure 93 présente le ratio TBT/DBT en fonction du TBT pour les sédiments de surface. Le graphique obtenu montre une discrimination entre les échantillons portuaires et les échantillons intra-bassin.

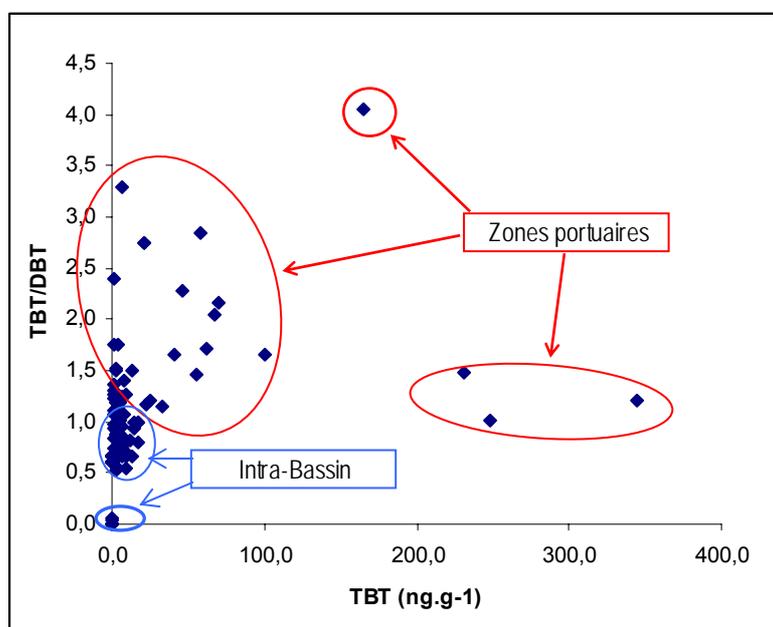


Figure 93: Rapport des concentrations TBT/DBT en fonction des concentrations en TBT dans les sédiments de surface des ports d'Arcachon

Compte tenu des faibles valeurs de concentrations de la majorité des échantillons intra-bassin, la représentation graphique présente peu d'intérêt pour ces échantillons. En effet, sur 56 échantillons, cinq ont des concentrations en TBT supérieures à LQ ($0,6 \text{ ng.g}^{-1}$), six échantillons ont des concentrations en DBT supérieures à LQ ($1,2 \text{ ng.g}^{-1}$) et 11 ont des concentrations en MBT supérieures à LQ ($1,8 \text{ ng.g}^{-1}$).

En revanche, cette représentation graphique appliquée aux échantillons de surface portuaires permet de discriminer les différents ports. La Figure 94 présente le ratio TBT/DBT en fonction de la concentration en TBT pour les sédiments de surface portuaires.

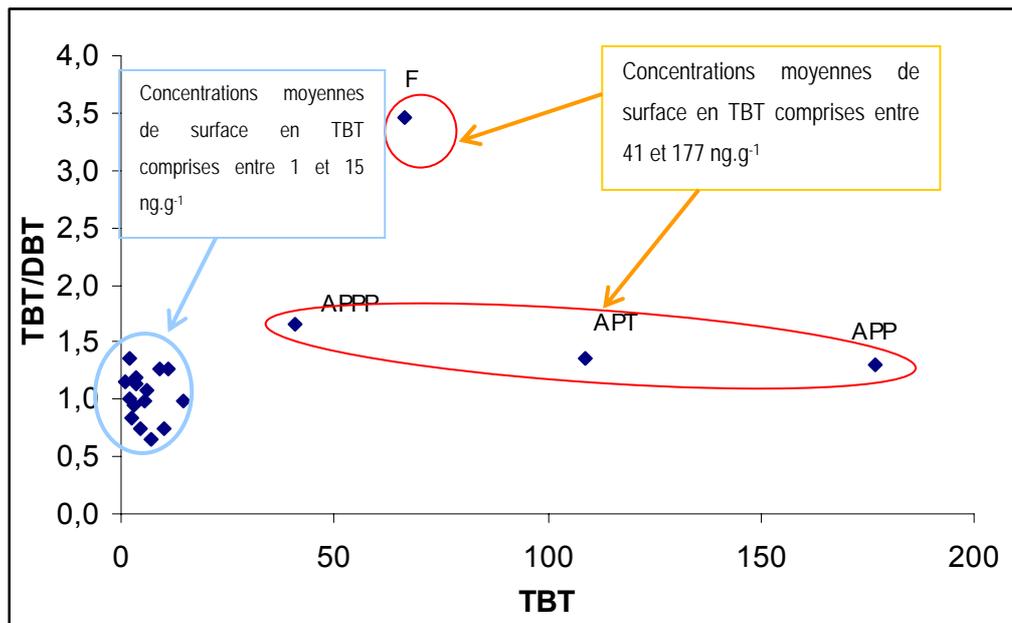


Figure 94: Rapport des concentrations TBT/DBT en fonction des concentrations en TBT dans les sédiments de surface des ports d’Arcachon

Le graphique de la Figure 94 montre une discrimination très nette entre les ports d’Arcachon et de Fontainevieille dont les concentrations de surface sont comprises entre 41 et 177 ng.g^{-1} , et les autres ports dont les concentrations sont comprises entre 1 et 15 ng.g^{-1} .

2.4.1.2 Corrélation entre DBT et TBT

Le ratio DBT/TBT donne une indication sur les proportions de chaque espèce dans les sédiments et permet de mettre en évidence la prédominance éventuelle d’une espèce ou d’une autre. En comparant les ratios obtenus pour chaque zone portuaire, on obtient une indication sur le comportement de ces espèces dans les sédiments et plus particulièrement sur les cinétiques de dégradation en place. La Figure 95 présente donc les concentrations de surface en DBT en fonction des concentrations de surface en TBT.

Une corrélation significative ($p < 0,01$ et niveau de confiance de 99%) entre les concentrations en DBT et en TBT est mise en évidence pour les sédiments portuaires de surface. Les concentrations en DBT et en TBT sont donc quasiment équivalentes dans chaque zone portuaire puisque le ratio DBT/TBT est égal à 0,7. De plus, le fait que le ratio DBT/TBT soit le même dans tous les ports indique que les deux espèces ont un comportement géochimique similaire quelque soit les sédiments étudiés.

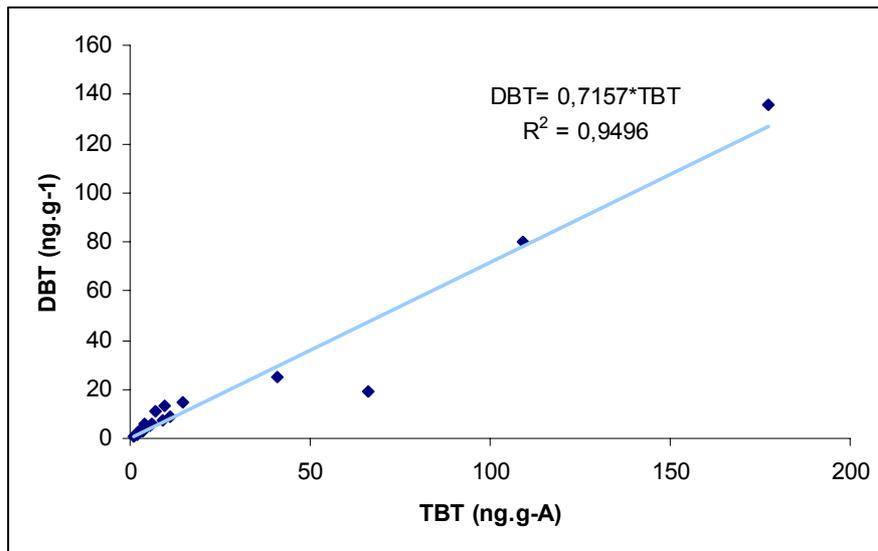


Figure 95: Corrélation entre les concentrations en DBT et en TBT des sédiments de surface des zones portuaires

2.4.1.3 Corrélation entre MBT et TBT

Si on représente de la même façon les concentrations de surface en MBT en fonction des concentrations de surface en TBT (Figure 57), on remarque que le graphique ne permet pas de visualiser de corrélation aussi nette que pour le DBT et le TBT. Cependant, on peut remarquer deux groupes de points correspondant aux groupes de ports d'Arcachon et de Fontainevieille et aux autres ports.

La Figure 96 b montre qu'il n'y a pas de relation linéaire entre les concentrations en MBT et en TBT. En revanche, la Figure 53.c montre que pour les échantillons de surface des ports d'Arcachon et de Fontainevieille, il existe une corrélation entre le MBT et le TBT qui peut être décrite par l'équation :

$$MBT = 0,44 TBT - 10,32.$$

Cette relation indique que le niveau de présence du TBT est en excès par rapport au MBT.

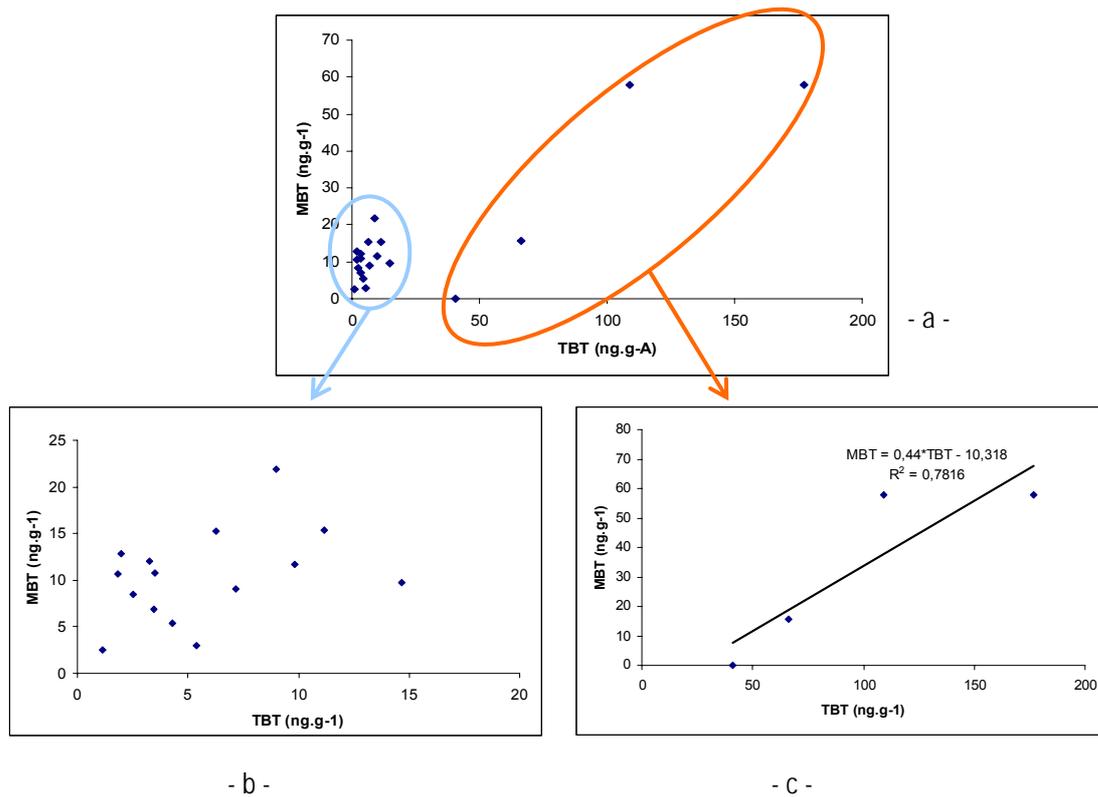


Figure 96: Corrélations entre les concentrations de MBT et TBT dans les sédiments de surface - a) de tous les ports - b) des ports peu contaminés - c) des ports d’Arcachon et de Fontainevieille

2.4.1.4 Index de dégradation des butyles (BDI)

Diez *et al* (2002) définissent l’index de dégradation des butyles (Butyltin Degradation Index, BDI) afin de déterminer si une contamination est récente ou non. Selon ces auteurs, le BDI correspond au rapport de la somme des concentrations en composés de dégradation du TBT sur la concentration en TBT, soit l’équation suivante:

$$BDI = \frac{MBT + DBT}{TBT}$$

- Si BDI le BDI est inférieur à 1, cela signifie que la somme des concentrations en MBT et DBT est inférieure à la concentration en TBT. Par conséquent, il peut s’agir d’une contamination récente, principalement dans le cas de sédiments de surface, ou bien d’une dégradation ralentie du TBT en fonction des conditions du milieu.
- Si le BDI est supérieur à 1, la somme des concentrations en MBT et DBT est supérieure à la concentration en TBT. Autrement dit, le TBT est en partie dégradé, et, plus le BDI est important, plus la dégradation du TBT est avancée.

En supposant que le MBT et le DBT proviennent de la seule dégradation du TBT, le BDI donne donc une indication de l'état d'avancement de la dégradation du TBT dans un milieu donné. Ainsi, la comparaison du BDI de plusieurs échantillons sédimentaires, en surface et/ou en profondeur, donne une indication du comportement et du devenir TBT d'un site à l'autre.

Pour les sédiments de surface des zones portuaires, le BDI moyen a été calculé à partir des concentrations moyennes en MBT, DBT et TBT pour chaque zone portuaire. Les résultats sont présentés sous la forme d'histogrammes à la Figure 54. La droite orange indique un BDI égale à 1.

Les histogrammes montrent que les valeurs du BDI sont assez variables et varient entre l'inférieur à 1 et 7,5. Cependant, d'une manière générale, le BDI est supérieur à 1 dans les sédiments de surface de tous les ports à l'exception des ports de Fontainevieille et du port de plaisance d'Arcachon pour lesquels le BDI est inférieur à 1.

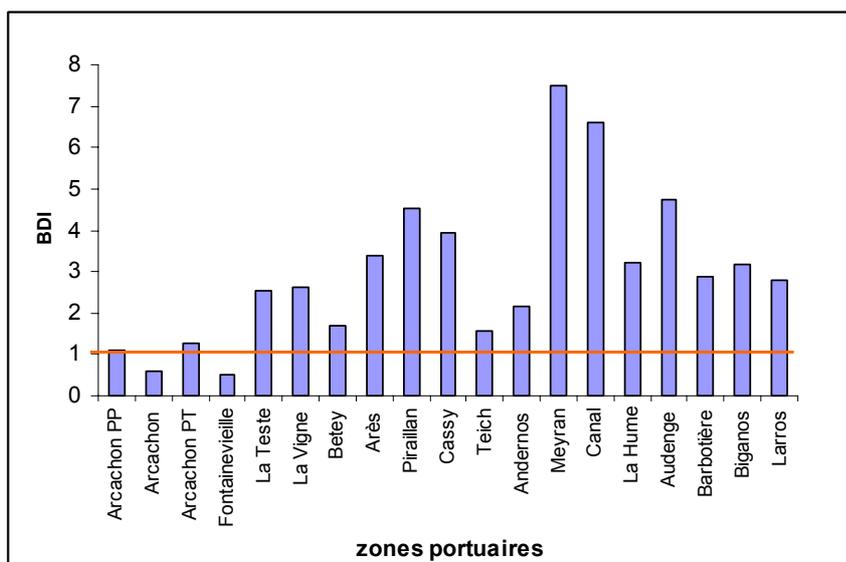


Figure 97: Représentation graphique du BDI dans les sédiments de surface par zone portuaire

Pour les sédiments de surface qui enregistrent un BDI supérieur à 1, le TBT est l'espèce minoritaire. Par conséquent, en supposant que le MBT et le DBT sont issus uniquement de la dégradation du TBT, le BDI indique que la dégradation du TBT est avancée et qu'il n'y a pas d'apport de TBT dans les sédiments de surface des ports concernés. D'autres part, la valeur du BDI indique l'état d'avancement de la dégradation dans les sédiments. Les sédiments pour lesquels la dégradation du TBT est la plus avancée sont les ports de Meyran (BDI=7,5) et de Canal (BDI=6,5). Pour les sédiments des autres ports le BDI varie entre 3 et 5 (Audenge, Pirailan, Cassy, Arès, La Hume, Biganos), entre 2 et 3 (La Teste, La

Vigne, Andernos et Larros) et entre 1 et 2 pour les ports du Bety, du Teich, pour le port de travail et le petit port de plaisance d'Arcachon.

Pour les sédiments de surface des ports de plaisance d'Arcachon et de Fontainevieille, le BDI indique que le TBT est l'espèce majoritaire. Cela signifie soit que la dégradation est ralentie, soit qu'il y a eu des apports récents en TBT. La première hypothèse semble la moins probable compte tenu des phénomènes physico-chimiques et des échanges qui se produisent entre la micro-couche de surface des sédiments et la colonne d'eau, auxquels il faut ajouter les mécanismes biologiques imputables aux microorganismes et aux espèces benthiques. Il semble donc que ces ports soient concernés par des apports récents en TBT.

2.4.2 Comportement des organoétains dans la colonne sédimentaire

Le comportement du MBT, du DBT et du TBT a été étudié selon deux approches. La première consiste à représenter graphiquement la concentration de chaque espèce (MBT, DBT et TBT) en fonction de la somme de ces espèces (notée ΣBu), cela pour tous les échantillons de chaque carotte sédimentaire collectée. Cette première approche permet de savoir si, dans les sédiments d'une carotte considérée, le MBT et le DBT proviennent uniquement de la dégradation du TBT. Elle permet également en comparant les pentes de chaque droite de régression, de constater si le comportement de chaque espèce est similaire dans les sédiments d'un port à l'autre.

La deuxième approche est basée sur le calcul du BDI pour tous les échantillons de chaque carotte sédimentaire. L'évolution du BDI avec la profondeur est visualisée graphiquement puis comparée au profil de contamination en organoétains pour chaque carotte sédimentaire.

2.4.2.1 MBT, le DBT et le TBT vs ΣBu

Pour chaque carotte sédimentaire, un graphique représente les concentrations en MBT, DBT et TBT en fonction de la somme de ces espèces (ΣBu). Les graphiques correspondant à chaque carotte sédimentaire sont présentés à la Figure 98.

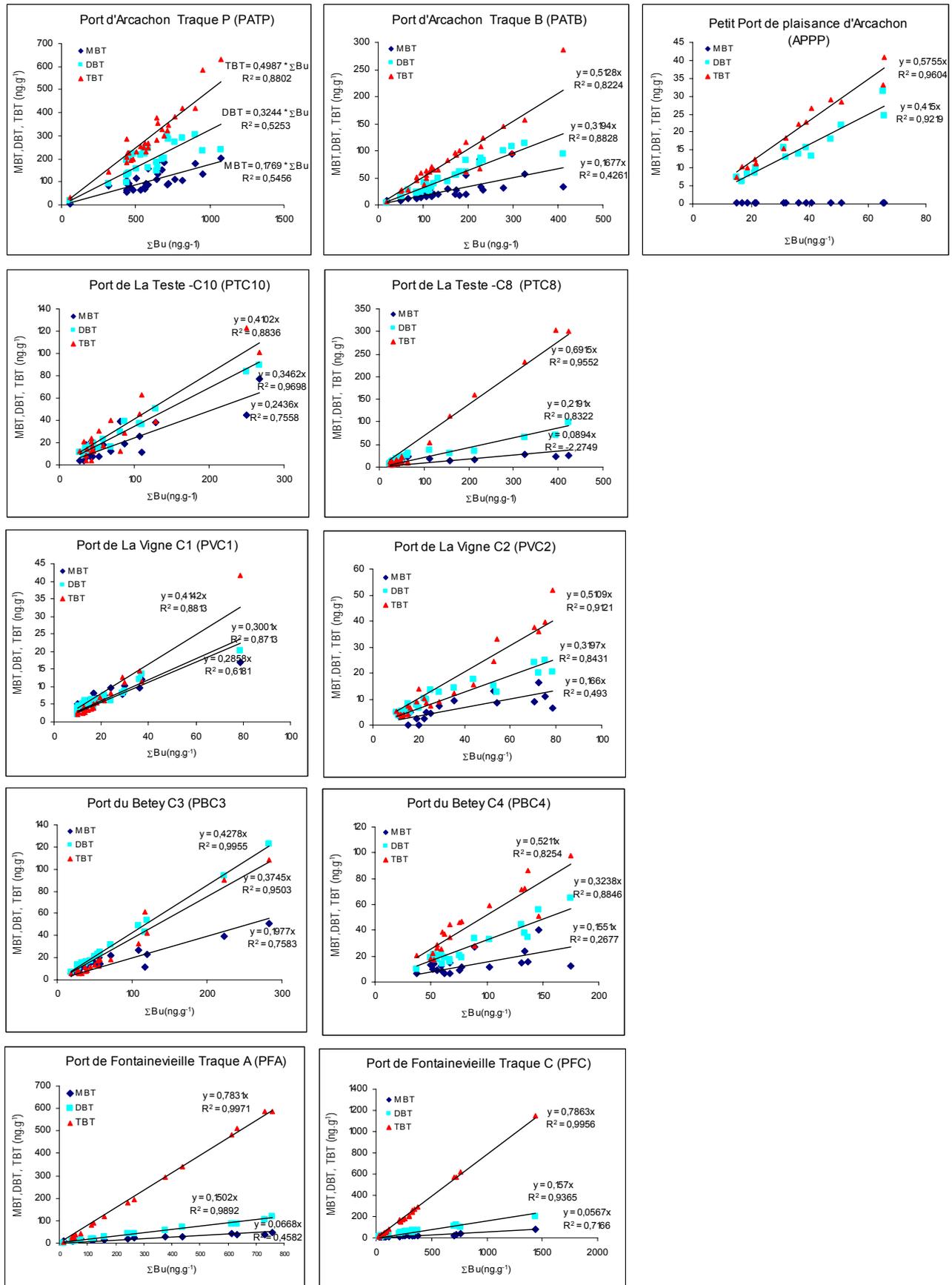


Figure 98: Corrélation entre les concentrations en MBT, DBT, et TBT par rapport à la somme de ces espèces (ΣBu) dans les sédiments des carottes portuaires

Les pentes des droites de régression linéaire, pour chaque espèce et pour chaque carotte, sont indiquées dans le Tableau 16.

Carottes sédimentaires	MBT/ Σ Bu	DBT/ Σ Bu	TBT/ Σ Bu
PATP	0,18	0,32	0,5
PATB	0,17	0,32	0,51
APPP	-	0,42	0,58
PTC8	0,08	0,22	0,69
PTC10	0,24	0,35	0,41
PBC3	0,2	0,42	0,37
PBC4	0,16	0,32	0,52
PFA	0,06	0,15	0,78
PFC	0,07	0,16	0,78
PVC1	0,28	0,3	0,41
PVC2	0,17	0,32	0,51

Tableau 33: Pentés de chaque espèce MBT, DBT et TBT en fonction de Σ Bu pour chaque carotte sédimentaire

D'après le Tableau 33 et les graphiques de la Figure 98, le TBT est l'espèce qui prédomine dans tous les sédiments à l'exception des sédiments de la carotte C3 du port du Bety où le DBT est l'espèce prépondérante. Pour les ports où le TBT est l'espèce prédominante, les pente des droites de régression relatives aux concentrations en TBT varient entre 0,4 et 0,8, celle relative aux DBT varient entre 0,2 et 0,42, et celle relatives au MBT, varient entre 0,06 et 0,28. Pour les sédiments du port du Bety les pentes des droites relatives au MBT, au DBT et au TBT sont de 0,2, 0,42 et 0,37 respectivement.

D'autres part, toutes les droites passent par l'origine ce qui indique une même et unique source pour ces composés. Autrement dit, le MBT et le DBT proviennent de la dégradation du TBT qui a été apporté massivement par les peintures anti-fouling.

2.4.2.2 Index de dégradation des butyles (BDI)

Les graphiques présentés à la Figure 99 montrent pour chaque carotte sédimentaire, le profil de concentration des organoétains et l'évolution du BDI avec la profondeur.

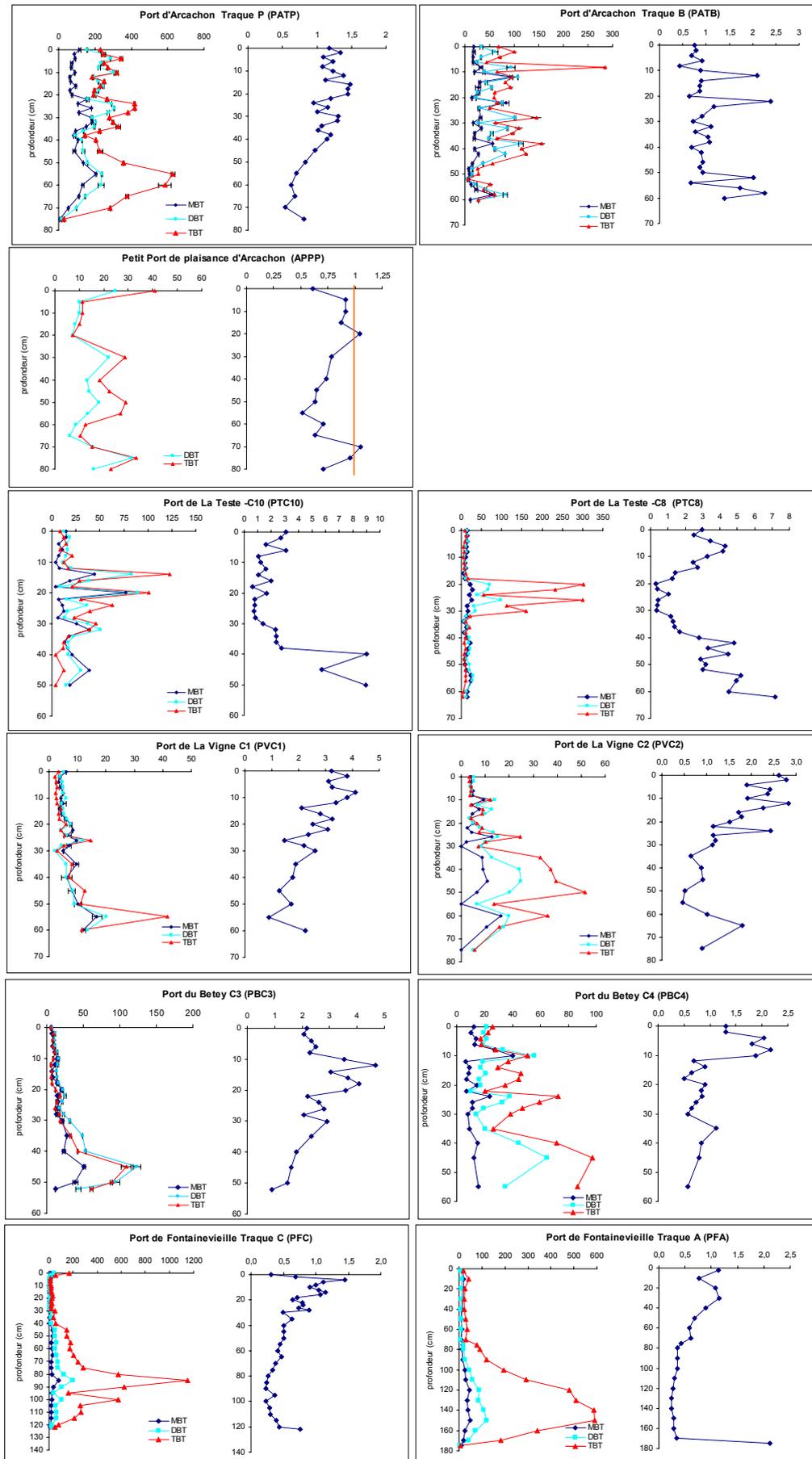


Figure 99: Profils de concentration en organoétains et du BDI enregistré pour chaque carotte sédimentaire

D'une manière générale, d'après l'observation de ces graphiques, le BDI décroît de la surface vers la profondeur, ce qui indique que la dégradation est plus importante en surface qu'en profondeur où le TBT est persistant et difficilement dégradé. D'autre part, pour chaque carotte sédimentaire, l'évolution du BDI avec la profondeur, coïncide parfaitement avec les fluctuations des concentrations en organoétains. Le BDI est d'autant plus faible que le pic de concentration est important et inversement. Par ailleurs, le BDI moyen calculé pour chaque carotte sédimentaire est indiqué dans le Tableau 33. D'après les résultats indiqués dans ce tableau, et la comparaison de tous les graphiques, le port de Fontainevieille se distingue des autres ports par un BDI inférieur à 1 sur toute la colonne sédimentaire et un BDI moyen égal à 0,3. Ces résultats montrent que dans les sédiments des ports de Fontainevieille, le TBT a tendance à persister et à se dégrader très lentement. Les carottes sédimentaires des ports de La Teste (C10), du Bety (C3) et de La Vigne (C1 et C2) ont un BDI quasiment supérieur à 1 sur toute la colonne sédimentaire et un BDI moyen proche de 2. A l'inverse du port de Fontainevieille, le TBT accumulé dans les sédiments de ces ports est moins persistant et se dégrade donc plus facilement en DBT puis en MBT.

Le BDI moyen calculé dans les carottes du port de plaisance d'Arcachon (PATP et PATB), du port du Bety (C4) et La Teste (C8), est égal à 1 ou proche de 1. Cela signifie qu'en moyenne sur l'ensemble de la carotte sédimentaire, la concentration en TBT est équivalente à la concentration de ses composés de dégradation (MBT + DBT).

Stations	Prof. Moy. (cm)	MBT	DBT	TBT	BDI
PATP	30	106	198	292	1,0
PATB	30	27	50	79	1,0
APPP	41	0	15	20	0,7
PTC10	22	19	27	29	1,6
PTC8	30	15	23	46	0,8
PVC1	24	7	7	7	1,9
PVC2	28	6	11	15	1,1
PBC3	22	17	30	24	2,0
PBC4	21	14	27	44	0,9
PF C	50	17	42	170	0,3
PF A	89	22	38	185	0,3

Tableau 34: Concentrations moyennes en organoétains et BDI moyen dans les carottes sédimentaires

Enfin, en ce qui concerne le petit port de plaisance d'Arcachon, étant donné qu'un dragage a eu lieu en 2000, il n'est pas évident de conclure sur la persistance du TBT mais plutôt à un apport récent pouvant être imputé à l'opération de dragage de l'année 2000.

2.4.3 Dégradabilité des organoétains dans la colonne sédimentaire

Après avoir montré que le MBT et le DBT proviennent essentiellement de la dégradation du TBT dans tous les ports, il nous a paru intéressant d'étudier la dégradabilité relative du TBT par rapport aux dégradations du DBT et du MBT dans la colonne sédimentaire. Une fois dans le sédiment le TBT se dégrade de façon plus ou moins rapide selon les caractéristiques biogéochimiques du sédiment. La cinétique de dégradation du TBT peut être exprimée par les équations suivantes (D. Amouroux, communication personnelle) :

$$\left\{ \begin{array}{l} d [TBT]/dt = - k_{TBT} [TBT] \quad (1) \\ d [DBT]/dt = - k_{DBT} [DBT] + k_{TBT} [TBT] \quad (2) \\ d [MBT]/dt = - k_{MBT} [MBT] + k_{DBT} [DBT] \quad (3) \end{array} \right.$$

Avec k_{TBT} , k_{DBT} et k_{MBT} , les constantes de dégradations respectives du TBT, du DBT et du MBT.

Si on suppose que le système « TBT - DBT - MBT- sédiments » est dans un état stationnaire c'est-à-dire que les concentrations en MBT et en DBT sont constantes et proviennent uniquement de la dégradation du TBT, alors les équations (1), (2) et (3) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} d [TBT]/dt = 0 \quad (1') \\ d [DBT]/dt = 0 \Rightarrow - k_{DBT} [DBT] + k_{TBT} [TBT] = 0 \Rightarrow [TBT] = (k_{DBT} / k_{TBT}) [DBT] \quad (2') \\ d [MBT]/dt = 0 \Rightarrow - k_{MBT} [MBT] + k_{DBT} [DBT] = 0 \Rightarrow [DBT] = (k_{MBT} / k_{DBT}) [MBT] \quad (3') \end{array} \right.$$

D'après les équations (1'), (2') et (3'), on peut exprimer les concentrations en MBT et en DBT en fonction de la concentration en TBT selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} [DBT] = (k_{TBT} / k_{DBT}) [TBT] \quad (4) \\ [MBT] = (k_{TBT} / k_{MBT}) [TBT] \quad (5) \end{array} \right.$$

D'après les équations (4) et (5), il nous a semblé intéressant de représenter graphiquement les concentrations en DBT et en MBT en fonction des concentrations en TBT pour les échantillons de chaque carotte sédimentaire. Les graphiques obtenus sont présentés à la Figure 100. Sur chaque graphique, les courbes de tendances relatives aux droites de corrélation du DBT et du MBT en fonction du TBT sont figurées et les équations correspondantes sont indiquées. La valeur des pentes des droites de corrélation ainsi que la probabilité pour que la corrélation soit significative, sont indiquées dans le Tableau 35. Le ratio DBT/TBT est également indiqué pour chaque carotte.

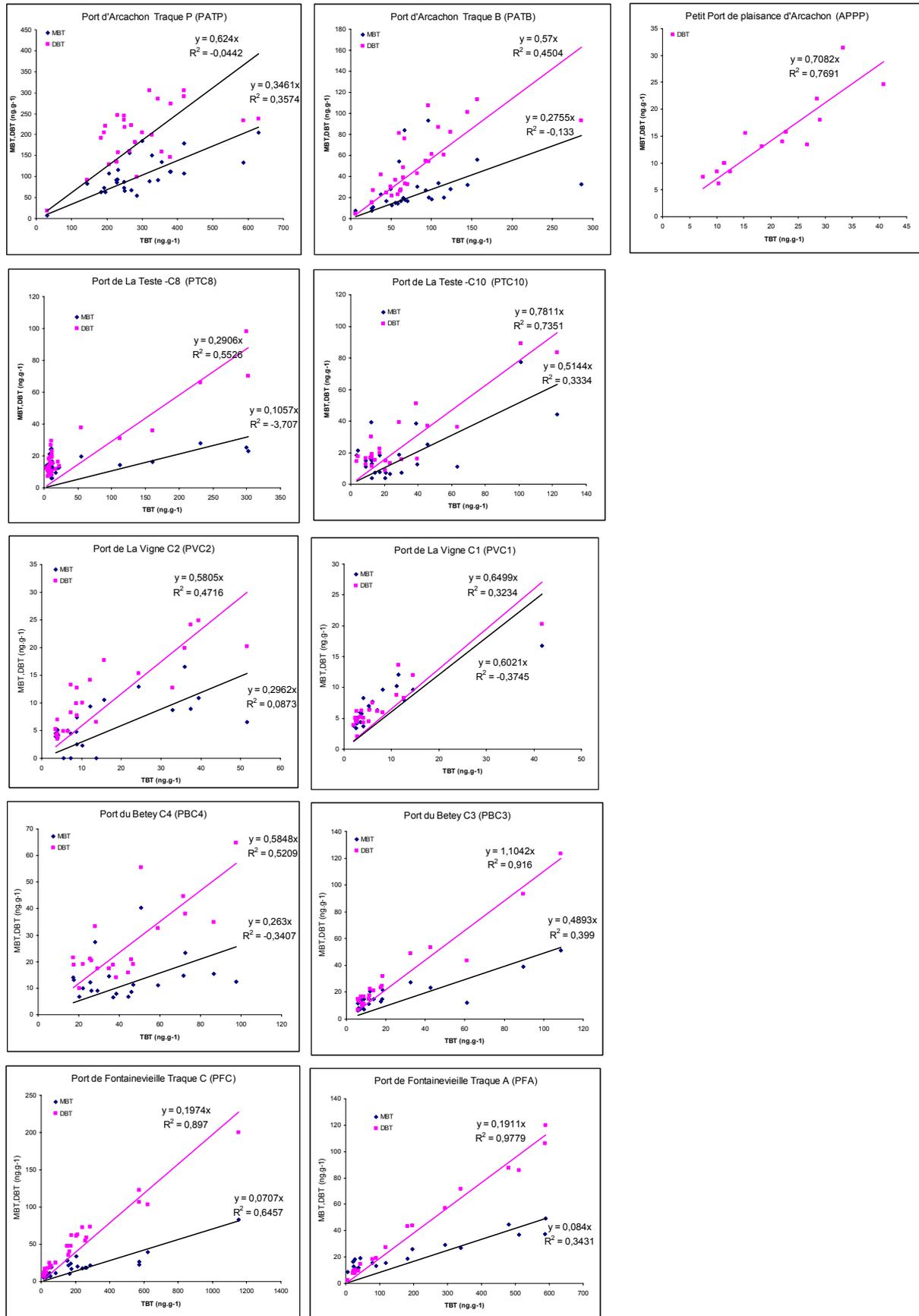


Figure 100: Corrélation entre les concentrations en MBT, DBT, et TBT par rapport à la somme de ces espèces (ΣBu) dans les sédiments des carottes portuaires

Carottes sédimentaires	pente MBT/TBT	Probabilité (p)	DBT/TBT	Probabilité (p)	DBT/MBT
PATP	0,35	p < 0,01	0,62	p < 0,01	1,8
PATB	0,28	p > 0,1	0,57	p < 0,01	2
APPP	-	-	0,71	p < 0,01	-
PTC8	0,11	p < 0,01	0,29	p < 0,01	2,6
PTC10	0,51	p < 0,01	0,78	p < 0,01	1,5
PVC1	0,6	p < 0,01	0,65	p < 0,01	1,1
PVC2	0,3	p < 0,01	0,58	p < 0,01	1,9
BPC3	0,49	p < 0,01	1,10	p < 0,01	2,2
PBC4	0,26	p > 0,1	0,58	p < 0,01	2,3
PF A	0,08	p < 0,01	0,2	p < 0,01	2,8
PFC	0,07	p < 0,01	0,2	p < 0,01	2,4

Tableau 35: Concentrations moyennes en organoétains et BDI moyen dans les carottes sédimentaires.

La plupart des pentes des droites de corrélation relatives au MBT/ TBT et au DBT / TBT sont significatives ($p < 0,01$) à un niveau de confiance de 99 % (Test ANOVA), ce qui vérifie l'hypothèse de l'état stationnaire. D'après la valeur des pentes, on peut estimer la dégradation relative de chaque espèce et considérer que plus les ratio MBT/TBT et DBT/TBT sont faibles, moins le TBT est dégradé par rapport au DBT et au MBT. D'autres part, les ratios DBT/MBT (Tableau 35) sont à peu près égaux à 2 pour chaque carotte. Ce qui signifie que globalement le DBT se dégrade 2 fois moins vite que le MBT (le ratio DBT/MBT étant inversement proportionnel au rapport des constantes de dégradations k_{MBT}/k_{DBT})

D'après les résultats obtenus pour les corrélations, on peut regrouper les zones portuaires selon l'ordre de grandeur des pentes :

- 1- MBT/TBT = 0,07 et DBT/TBT = 0,2 : Fontainevieille
- 2- MBT/TBT = 0,1 et DBT/TBT = 0,3 : La Teste (PTC8)
- 3- MBT/TBT = 0,3 et DBT/TBT = 0,6 : Arcachon, La Vigne
- 4- MBT/TBT = 0,5 et DBT/TBT = 0,8 : La Teste, Le Betey (PBC3)

D'après ces ratios, il apparaît donc que le TBT est prédominant de manière quasi systématique dans les sédiments de chaque carotte, quelque soit la profondeur (à l'exception de la carotte PBC3 du Betey où le DBT est l'espèce prépondérante). Compte tenu des ordres de grandeurs des pentes, il semble que ce soit dans les sédiments du port de Fontainvieille que le TBT se dégrade le moins vite. On peut considérer que la dégradabilité du TBT est plus ou moins équivalente dans les autres ports.

D'une manière générale, l'ensemble de ces résultats met en évidence la prédominance du TBT par rapport au DBT et au MBT, dans les sédiments de chaque zone portuaire. Le TBT se dégrade moins vite que le DBT qui lui-même se dégrade moins vite que le MBT.

Il se pourrait que le TBT, de part son caractère hydrophobe, soit très fortement associé à la matière organique (taux de C_{org} variant en moyenne entre 3 et 5 %) ou à des composés soufrés (taux moyen entre 1 et 2 %). Selon les modes d'association avec la matière organique ou avec les composés soufrés, la mobilité et/ou la dégradabilité du TBT est réduite. C'est ce qui pourrait expliquer sa persistance dans les sédiments. De plus, si l'on considère les dégradabilités/mobilités du TBT, du DBT et du MBT et leur relation à la matière organique, on peut supposer que moins le composé est hydrophobe, plus il se dégrade vite.

Enfin, si l'on prend en compte les critères géographiques (localisation des ports par rapport à la morphologie du Bassin) et hydrodynamiques (marnage, apports d'eaux douces continentales, etc.) il apparaît que les sédiments se dégradent moins vite dans les ports situés au fond du Bassin (nord/nord-est). C'est le cas notamment du port de Fontainevieille. Ceci pourrait s'expliquer par une dynamique hydraulique et sédimentaire moins forte que dans les ports du sud du Bassin, plus exposés aux courants et au renouvellement des eaux lors des marées. De plus, ce secteur du Bassin est très riche en matière organique apportée entre autres par les eaux de La Leyre et les cours d'eaux continentaux. Cet apport de matière organique pourrait expliquer le piégeage du TBT dans les sédiments portuaire.

2.5 Géochronologie

Le ^{210}Pb a été mesuré dans les sédiments de certaines carottes portuaires afin d'évaluer le taux de sédimentation dans les ports concernés. La mesure du ^{210}Pb a été réalisée uniquement dans les carottes dont les sédiments étaient exempts de toute trace de remaniement ou de bioturbation. Cette observation a pu se faire grâce aux photographies de chaque carotte sédimentaire. Le ^{210}Pb a donc été mesuré pour les carottes du Port de plaisance d'Arcachon (PATB), de La Teste (PTC10), du Bety (PBC3) et du pré salé de La Barbotière.

2.5.1 Evaluation du taux de sédimentation à partir du ^{210}Pb

L'activité du ^{210}Pb est mesurée pour chaque échantillon. C'est à partir de la pente de la droite de régression linéaire obtenue pour le graphique $\log(A) = f(\text{profondeur})$ que le taux de sédimentation est estimé. Ainsi :

$$\text{Taux de sédimentation (S)} = \lambda / (\text{pente de la droite})$$

2.5.1.1 Zones portuaires

✓ Arcachon

Les graphiques de la Figure 101 présentent a) l'activité du ^{210}Pb (en Bk/ Kg) en fonction de la profondeur (en cm) enregistrée dans les échantillons des sédiments du port de plaisance d'arcachon et b) $\log(A)$ en fonction de la profondeur.

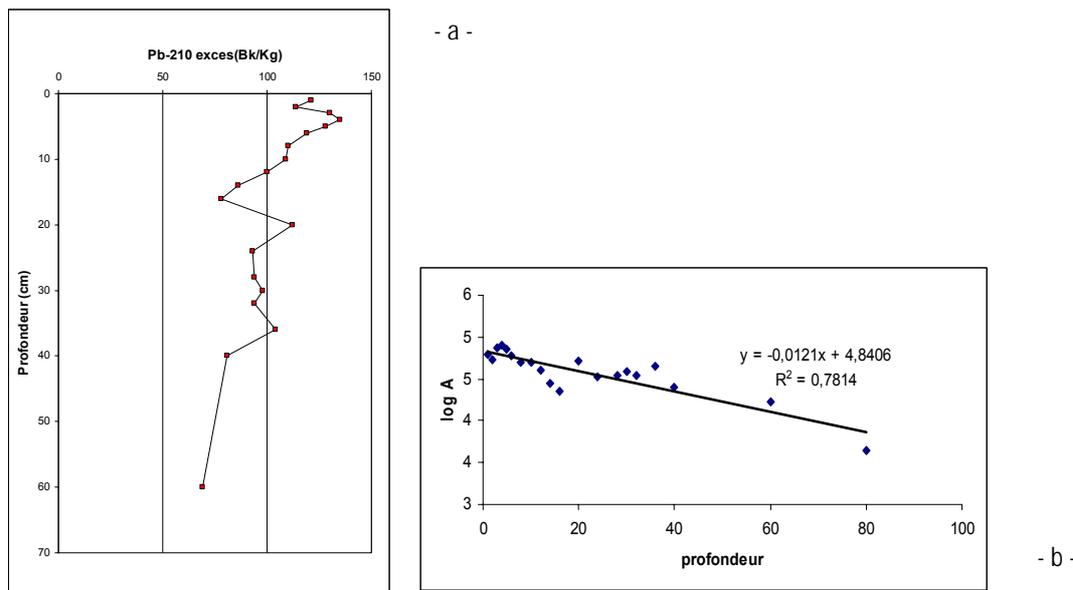


Figure 101: - a) Activité du ^{210}Pb - b) $\log(A)$ en fonction de la profondeur pour les sédiments du port d'Arcachon

A partir de ces résultats, le taux de sédimentation dans le port de plaisance d'Arcachon est estimé à 2,6 cm/an. Il a été calculé à partir de l'équation suivante : $S = -\lambda / (-0,0121)$

λ : la constante de désintégration (0,0311)

-0,0121 : la pente de la droite de régression (Figure 101 b)

✓ La Teste

Les graphiques de la Figure 102 présentent a) l'activité du ^{210}Pb (en Bk/ Kg) en fonction de la profondeur (en cm) enregistrée dans les échantillons des sédiments du port de La Teste, et b) le $\log(A)$ en fonction de la profondeur.

Pour le port de La Teste, le taux de sédimentation est estimé à 3,3 cm/an. Il a été calculé à partir de la formule suivante : $S = -\lambda / (-0,0093)$

λ : la constante de désintégration (0,0311)

-0,0093 : la pente de la droite de régression (Figure 102 b)

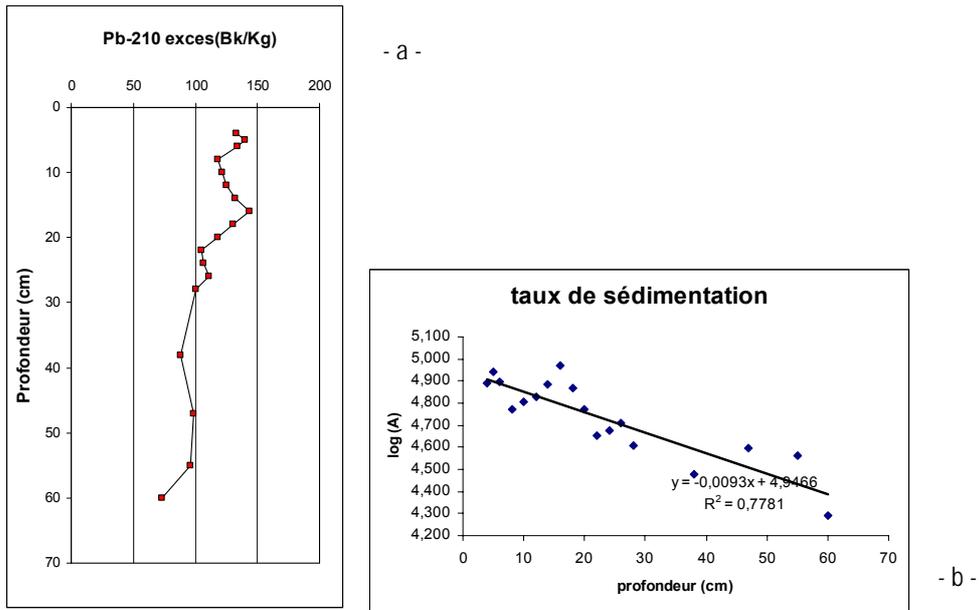


Figure 102: - a) Activité du ^{210}Pb - b) $\log(A)$ en fonction de la profondeur pour les sédiments du port de La Teste

✓ Le Betey

Les graphiques de la Figure 103 présentent a) l'activité du ^{210}Pb (en Bk/ Kg) en fonction de la profondeur (en cm) enregistrée dans les échantillons des sédiments du port du Betey, et b) le $\log(A)$ en fonction de la profondeur.

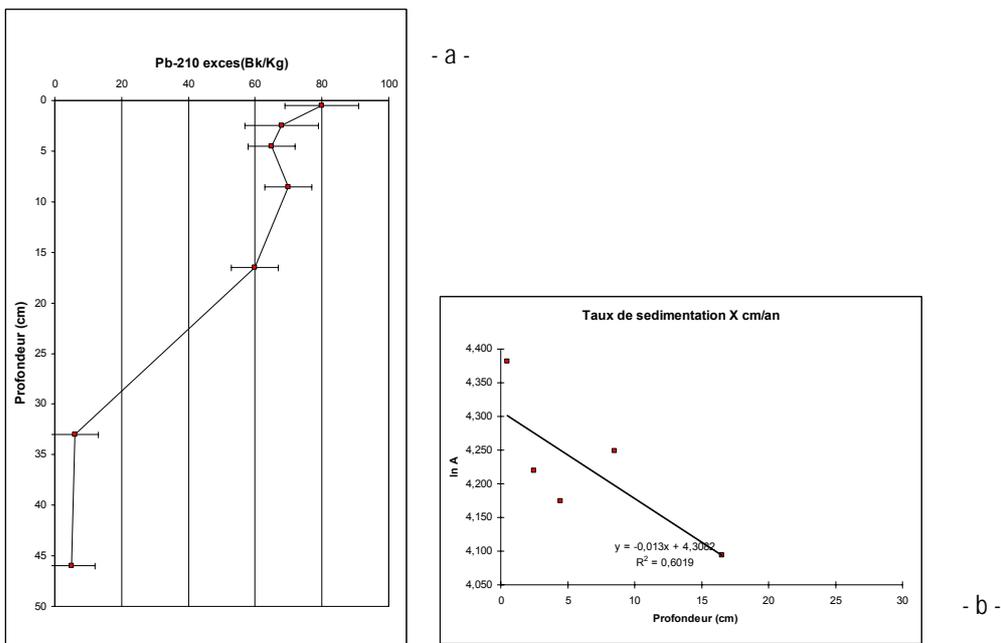


Figure 103: - a) Activité du ^{210}Pb et - b) $\log(A)$ en fonction de la profondeur pour les sédiments du port du Betey

Le taux de sédimentation pour le port du Bety est estimé à 2,9 cm/an. Il a été calculé à partir de la formule suivante : $S = -\lambda / (-0,0107)$

λ : la constante de désintégration (0,0311)

-0,0107 : la pente de la droite de régression (Figure 103 b)

2.5.1.2 Pré salé de La Barbotière

Les graphiques de la Figure 104 présentent a) l'activité du ^{210}Pb (en Bk/ Kg) et l'activité du ^{137}Cs en fonction de la profondeur (en cm) enregistrée dans les échantillons des sédiments du port du Bety, et b) le log (A) en fonction de la profondeur.

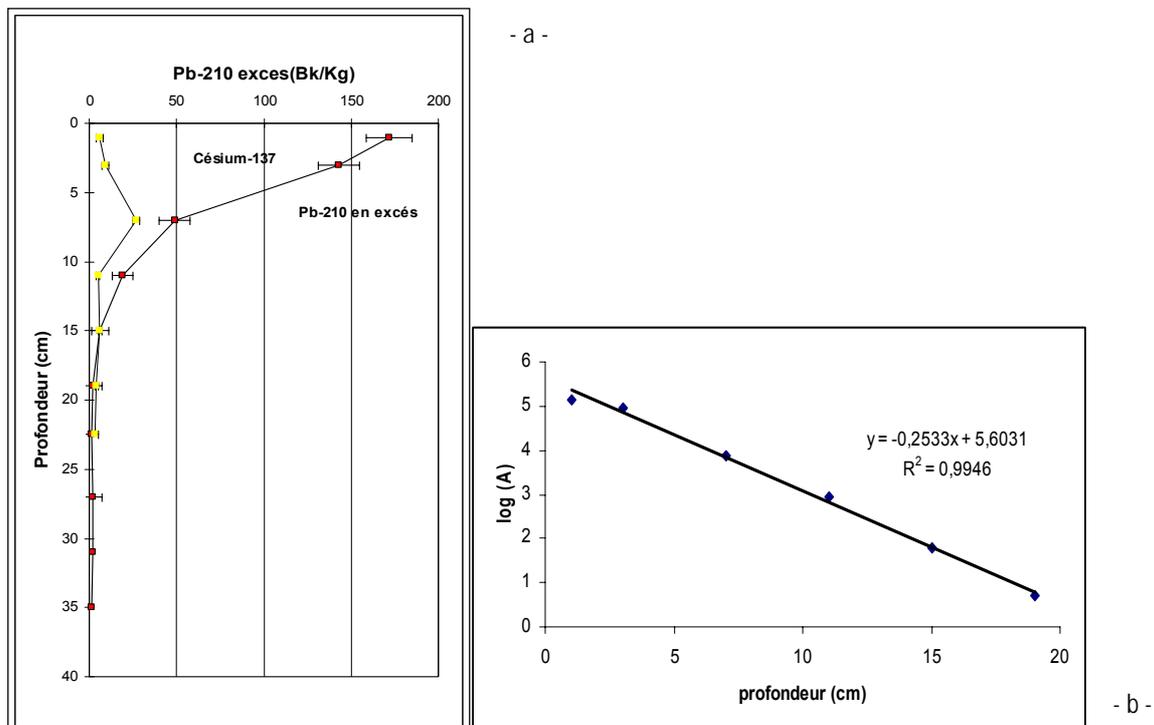


Figure 104: - a) Activité du ^{210}Pb et - b) log (A) en fonction de la profondeur pour les sédiments du pré salé de La Barbotière

Le taux de sédimentation dans le pré salé de La Barbotière est estimé à 0,12 cm/an. Il a été calculé à partir de la formule suivante : $S = -\lambda / (-0,2533)$

λ : la constante de désintégration (0,0311)

-0,2533 : la pente de la droite de régression (Figure 104 b)

Le faible taux de sédimentation enregistré au niveau du pré salé de La Barbotière s'explique car c'est une zone intertidale recouverte par les eaux uniquement lors des grands coefficients de marées. Les particules sédimentaires apportées très progressivement sont piégées par un réseau dense de racines des spartines et des salicornes qui recouvrent le pré salé.

2.5.2 Chronologie de la contamination par les organoétains

L'estimation du taux de sédimentation a permis d'établir une chronologie de la contamination des sédiments par les organoétains dans les ports d'Arcachon, de La Teste, du Betey et dans le pré salé de La Barbotière.

2.5.2.1 *Port d'Arcachon*

Le profil de concentrations en organoétains enregistré dans les sédiments dans le fond du port de plaisance d'Arcachon (Traque P), a permis de mettre en évidence deux pics de concentrations à 55 et 26 cm de profondeur. Connaissant le taux de sédimentation estimé à 2,6 cm/an, il est possible d'estimer les périodes de contamination intense (Figure 105).

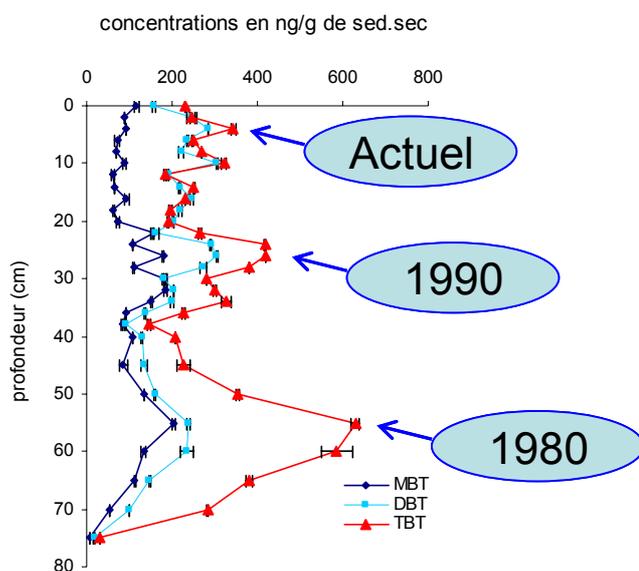


Figure 105: Chronologie de la contamination dans le port de plaisance d'Arcachon

Ainsi, le pic de concentration de TBT à 629 ng.g⁻¹ enregistré à 55 cm de profondeur, date donc des années 80. C'est à cette période que la production ostréicole a fortement chuté dans le Bassin d'Arcachon en raison des impacts néfastes du TBT (Alzieu, 1991). Le deuxième pic de concentration de 419 enregistré à 30 cm de profondeur, date des années 1990. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce pic de concentration :

- une reprise de l'utilisation de peinture anti-fouling à base de TBT malgré son interdiction pour les bateaux de moins de 25m
- une diffusion de la contamination due aux dragages réalisés à cette période dans le chenal d'accès (extraction de 3765 m³ de sédiments) et dans le port de plaisance (extraction de 10696 m³ de sédiments)

Enfin, la présence du TBT et de ses produits de dégradation sur les 20 premiers cm de sédiments montre que pendant 8 années soit presque une décennie, les apports de TBT ont persisté. Il est probable que ces apports proviennent de la diffusion de sédiments contaminé au cours des opérations de dragage qui se sont succédées dans le port d'Arcachon depuis le début des années 90 (6 dragages dans le port de plaisance, 5 dans le port de pêche et 3 dans le chenal d'accès).

2.5.2.2 Port de La Teste

Les profils de contamination en organoétains enregistrés dans le port de La Teste, montre l'existence d'une contamination très localisée, entre 20 et 34 cm de profondeur pour la carotte C8 et entre 14 et 36 cm de profondeur pour la carotte C10. D'après le taux de sédimentation estimé à 3,3 cm par an pour le port de La Teste il est possible d'estimer quand s'est produit l'apport en organoétains, responsable de cette contamination. Pour les deux profils, l'apport en TBT se serait produit dans les années 1990 (Figure 106).

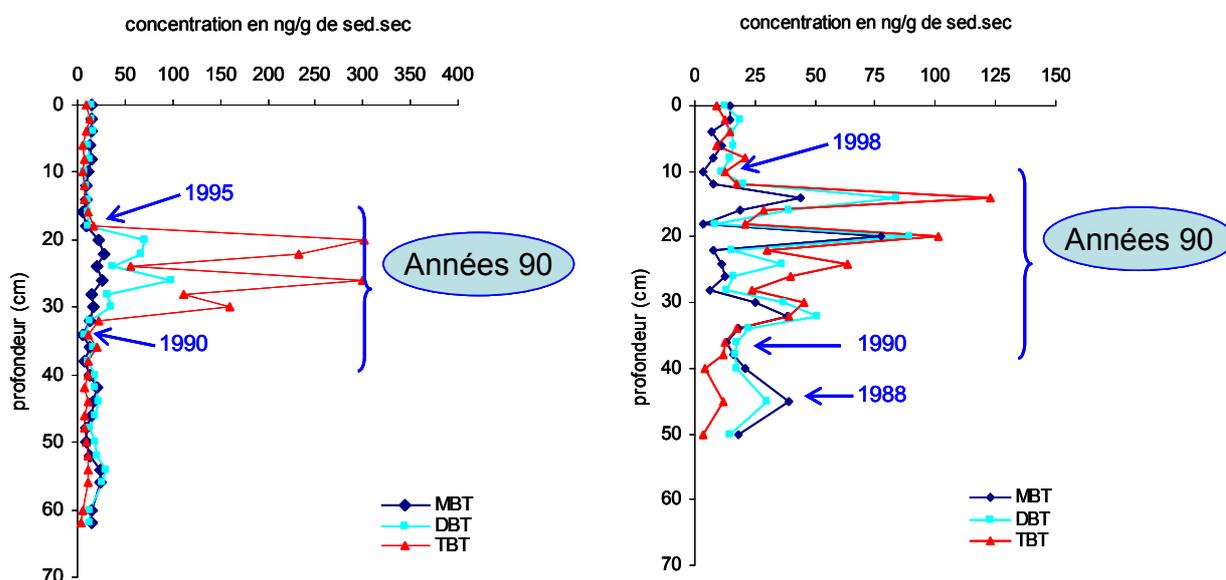


Figure 106: Chronologie de la contamination dans le port de La Teste

Les deux profils de contamination sont assez atypiques dans la mesure où les variations des concentrations en organoétains ne sont liées ni à des variations granulométriques, ni à des variations de matière organique. D'autre part, aucune activité de dragage n'a été effectuée dans le port de La

Teste depuis 1989, ce qui élimine toute perturbation imputable aux dragages. Par ailleurs, il est important de préciser que d'épais morceaux visqueux (type hydrocarbure) ont été prélevés dans les échantillons de sédiments de la carotte C8 entre 20 et 34 cm de profondeur. On peut se demander s'il peut y avoir une quelconque relation avec les pics de concentration en organoétains.

2.5.2.3 Port du Betey

Le profil de concentration en organoétains enregistré dans les sédiments du port du Betey (carotte PBC3) montre un pic de concentration à 45 cm de profondeur. Ce pic de concentration résulte d'une utilisation intensive passée de peinture antifouling à base de TBT. Etant donné que l'on connaît le taux de sédimentation (2,9 cm/an), il est possible de dater la période à laquelle s'est produit la contamination (Figure 107). Des apports intensifs ont eu lieu au milieu des années 80.

Le profil montre que les apports ont ensuite diminué mais les organoétains sont toujours détectés actuellement en surface.

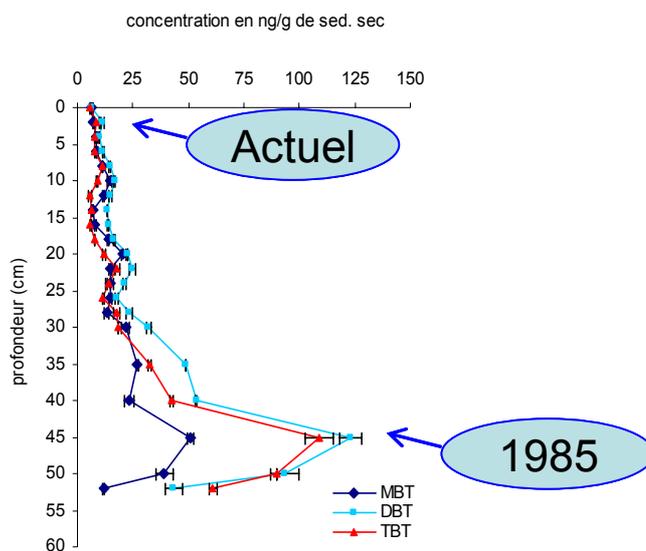


Figure 107: Chronologie de la contamination dans le port du Betey

2.5.2.4 Pré salé de La Barbotière

Le profil de concentration des organoétains enregistré dans les sédiments du pré salé de la Barbotière montre que le MBT n'est détecté que sur les 6 premiers cm de sédiment, le DBT sur les 8 premiers cm et le TBT sur le premier cm de sédiment uniquement (Figure 108).

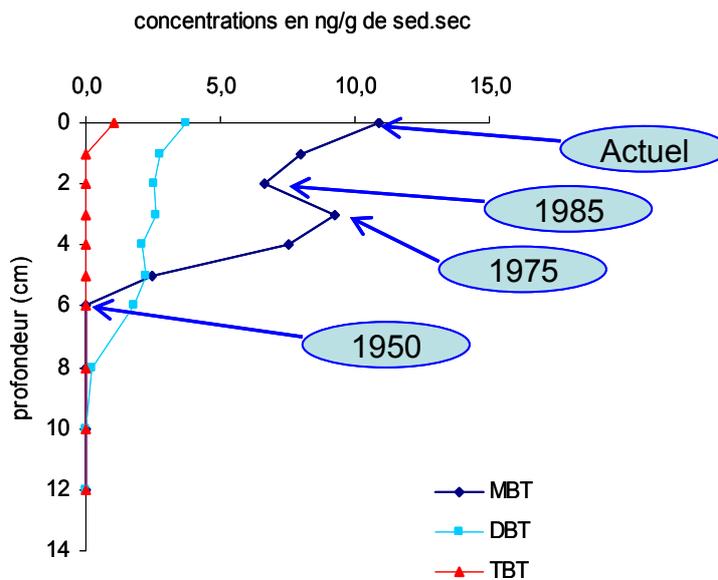


Figure 108: Chronologie de la contamination dans le pré salé de La Barbotière

Le taux de sédimentation très faible (0,12 cm par an) permet d'estimer la chronologie de la contamination. Ainsi, le graphique de la Figure 108 montre que la contamination en organoétains a été enregistrée à partir de 1950. Cette contamination s'est ensuite accrue pour atteindre un pic au milieu des années 70. Une diminution des apports est évidente jusqu'au milieu des années 80 puis les apports augmentent à nouveau jusqu'en 2001.

Le pré salé étant éloigné de toute influence portuaire, la chronologie de la contamination reconstituée pour les sédiments du pré salé de La Barbotière est en quelque sorte la chronologie de référence pour l'histoire de la contamination du Bassin d'Arcachon par les organoétains.

Conclusion sur la géochronologie

La datation par le ²¹⁰Pb dans les structures sédimentaires non perturbées a permis de déterminer le taux de sédimentation dans les ports d'Arcachon, de La Teste et du Bety ainsi que dans le pré salé de La barbotière (Tableau 36).

Station	Pente	Taux de sédimentation (cm/an)
Arcachon	-0,0121	2,6
La Teste	-0,0093	3,3
Pré salé	-0,0107	2,9
Bety	-0,2533	0,12

Tableau 36: Taux de sédimentation évalués au cours de cette étude

Les taux de sédimentation estimés pour les trois ports sont à peu près du même ordre de grandeur, compris entre 2,6 et 3,3 cm/an, ce qui correspond aux données de la littérature et notamment à la valeur moyenne de 4 cm/an évaluée en 1999 dans le cadre du programme TERRA²⁹. Le taux de sédimentation du port de La Teste est le plus fort, ce qui peut s'expliquer par sa situation géographique qui est propice à la sédimentation. En effet, il se situe au fond dans une sorte de petite baie délimitée par la pointe de l'aiguillon et la Pointe du rocher, et donc protégée d'une forte hydrodynamique. Compte tenu de la tendance générale à l'envasement du fond du Bassin, on aurait pu penser que le port du Bety enregistrerait un taux de sédimentation plus élevé. Ce qui n'est pas le cas. Ceci peut s'expliquer par l'arrivée d'un cours d'eau dans le fond du port qui pourrait agir sur la sédimentation. Enfin, le très faible taux de sédimentation du pré salé de La Barbotière s'explique par le fait que cette zone est immergée uniquement lors des forts coefficients de marée. Les particules qui sédimentent sont alors piégées par le maillage formé par les racines des spartines et des salicornes. Ce système permet donc l'enregistrement continu des apports en MES et des contaminants qu'elles contiennent, que l'on peut dater par la mesure du ²¹⁰Pb. Etant donné que cette zone n'est pas sous l'influence directe des apports portuaires, ces sédiments permettent d'établir une géochronologie de référence en matière d'apports de contaminants. Ainsi, en ce qui concerne les organoétains, il est possible d'estimer la période à laquelle les organoétains ont été introduit dans le Bassin d'Arcachon, qui se situe à la fin des années 50 et au début des années 60 pour le début de l'utilisation du TBT dans les peintures anti-salissures. L'utilisation massive ayant connue sont apogée entre le milieu des années 70 et le début des années 80, est très bien mise en évidence sur le profil de contamination (Figure 108) avec une augmentation très nette des concentrations entre 1950 et 1975.

Ainsi, l'application de la géochronologie dans l'étude de la contamination des sédiments de certaines zones du Bassin d'Arcachon a donc permis de reconstituer l'historique de cette contamination depuis le début de l'introduction des organoétains dans le milieu via son utilisation dans les peintures antisalissures. La même étude est en cours de réalisation sur la contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon par les métaux lourds et les HAP.

²⁹ Le programme TERRA vise à renforcer la cohésion économique et sociale et la promotion du développement soutenable à travers la mise en place de réseaux de coopération dans la Communauté européenne.

Ces réseaux ont pour mission la réalisation de projets pilotes innovants et/ou exemplaires dans le domaine de l'aménagement du territoire dans des zones, qui, par leur spécificité propre, sont très vulnérables.

3 Décontamination des sédiments portuaires par électromigration

3.1 L'électromigration

Après avoir étudié la contamination des sédiments de certains ports du Bassin d'Arcachon, il nous a paru intéressant, compte tenu des enjeux actuels concernant le devenir des matériaux de dragages contaminés, de trouver une solution pour décontaminer les sédiments. Nous avons donc réalisé une étude préliminaire sur la décontamination des sédiments portuaires par la technique d'électromigration développée au laboratoire par Sylvaine Tellier. Cette technique fait déjà l'objet d'applications industrielles notamment dans la décontamination de copeaux de bois contaminés mais n'a jamais été appliquée pour la décontamination des sédiments portuaires. La dernière partie de ce chapitre présente donc l'aspect technique et les résultats préliminaires de ce procédé innovant appliqué à des sédiments portuaires prélevés sur le Bassin d'Arcachon. Les aspects techniques et les premiers résultats obtenus sont présentés ci-après.

3.1.1 Contexte industriel et objectif de l'étude

L'objectif de cette étude était d'optimiser en laboratoire les conditions de décontamination de vases de dragage contaminées en organoétains. L'électrodécontamination est une technique récente qui n'a encore reçu que peu d'applications au stade pilote ou sur le terrain au plan international. Elle est applicable in situ et sur des sols peu perméables. Son coût varie suivant le sol et le polluant considéré mais est généralement inférieur à la majorité des autres techniques. Cette technologie n'a, à priori, jamais été appliquée à des vases de dragage contaminées en organoétains. Toutefois, le LCABIE a, depuis de nombreuses années, travaillé sur la spéciation et la mobilité de ces composés. Ces études laissent raisonnablement penser que l'électrodécontamination est particulièrement adaptée au traitement des vases des ports du Bassin d'Arcachon.

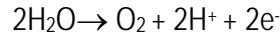
3.1.2 Principe de la technique d'électrodécontamination

Le principe de base de l'électrodécontamination est d'exploiter le déplacement d'espèces ioniques polluantes sous l'effet d'un champ électrique entre une ou plusieurs cathodes et une ou plusieurs anodes implantées dans un milieu poreux. D'une manière simplifiée, la dépollution qui s'effectue essentiellement:

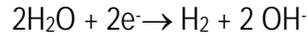
- **pour les espèces ioniques** (métaux, arsenic..), par électromigration vers l'électrode correspondante (cathode pour les cations et anode pour les anions)
- **pour les espèces neutres** (composés organiques ou organométalliques neutres) par électroosmose, le plus souvent vers la cathode.

La circulation d'un courant électrique s'accompagne de réactions d'électrolyse qui concernent le plus souvent l'eau interstitielle et se traduisent:

- à l'**anode**, par la production d'un milieu acide (formation de H^+) :



- à la **cathode**, par la production d'un milieu basique (formation de OH^-) :



La migration des ions H^+ et OH^- respectivement vers la cathode et l'anode engendre des variations de pH entre les électrodes. Le contrôle de ces gradients de pH, par neutralisation à l'une des électrodes peut être rendu nécessaire pour une optimisation du procédé. Les électrodes sont alors insérées dans des puits permettant l'apport de réactifs et le pompage des effluents qui sont alors retraités suivant les procédés classiques de traitement des eaux.

Les autres processus de transport de matière (diffusion, osmose, convection hydraulique..) sont peu compétitifs dans les conditions opératoires généralement utilisées et peuvent être négligés en première approximation. Par ailleurs, la vitesse de décontamination dépend du coefficient de distribution (K_d) entre les phases liquides et solides. Des expressions simplifiées de ces vitesses ont été calculées et validées expérimentalement au LCABIE (Barraud, 1997a,b,c et 1998). Elles permettent une première optimisation des conditions opératoires à appliquer.

La spéciation du polluant est un élément important dans la mise en œuvre de la technique électrocinétique et plus particulièrement, le TBT qui est susceptible d'évoluer de formes cationiques (de type Bu_3Sn^+) à neutres (Bu_3SnOH , complexes chlorurés) vers un pH (6,5) voisin des milieux naturels et variable suivant la quantité de chlorures présents dans le milieu.

3.2 Etude expérimentale: Premiers résultats

3.2.1 Présentation de la vase étudiée

Le sédiment qui a servi à l'expérimentation est une vase de dragage stockée à terre dans un bassin de décantation, le bassin du Timouney, situé en bordure littorale sur la commune de Gujan-Mestras, 700 m à l'ouest du port de Gujan. Le sédiment prélevé est stocké depuis 2 ans. Les principales caractéristiques géochimiques de ce sédiment sont présentées dans le Tableau 37.

La vase prélevée s'étant avérée peu polluée, le sédiment a été dopé en TBT, DBT et MBT selon un protocole établi au laboratoire afin de mieux étudier le phénomène de décontamination et d'établir un bilan matière complet plus précis. Après dopage, les concentrations respectives en ces espèces sont indiquées sur le Tableau 37.

Granulométrie	Vase fine (< 93µm)
Humidité	10 %
Carbone organique	4.41 %
Carbone total	4.63 %
Soufre	3.28 %
pH	3.08
Potentiel /ECS	216 mV
TBT (ng Sn/g de sed. Sec)	1.3
DBT (ng Sn/g de sed. Sec)	1
MBT (ng Sn/g de sed. Sec)	28.2
TBT (ng Sn/g de sed. dopé humide)	361
DBT (ng Sn /g de sed. dopé humide)	407
MBT (ng Sn/g de sed. dopé humide)	424
Sn organique total (ng/g de sed. dopé humide)	1192

Tableau 37: Caractéristiques de la vase étudiée

3.2.2 Choix des conditions opératoires

La vitesse de décontamination dépend de la partition du polluant entre les phases liquides et solides (Barraud, 1998), c'est pourquoi des essais préliminaires sous forme de batch ont été réalisés. En raison de l'acidité de la vase étudiée, des conditions acides ont été retenues afin de ne pas modifier trop sensiblement les caractéristiques du sédiment. Les résultats portés sur le Tableau 38 montrent que le TBT se solubilise sensiblement pour des concentrations en acide comprises entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M; l'effet est moindre sur le MBT et le DBT. En milieu très acide, une tendance inverse est observée vraisemblablement en raison de la dégradation du TBT en DBT et en MBT.

Concentration HNO3 (mol/L).	Concentrations (ng/L)		
	MBT	DBT	TBT
0,005	23	nd	48
0,05	23	84	263
0.1	31,5	150	305
1	302	464	180

Tableau 38: Effet de la concentration en acide sur la solubilisation des composés organostanniques 24 heures (nd: non détectable)

En fonction de ces résultats, la génération de protons à l'anode a été exploitée tandis que les ions hydroxyle étaient neutralisés par une solution 0,025 M à la cathode. L'addition d'une solution légèrement acide (0,005M) à l'anode permet de compenser l'électrosmose. Le montage effectué est présenté à la Figure 109.

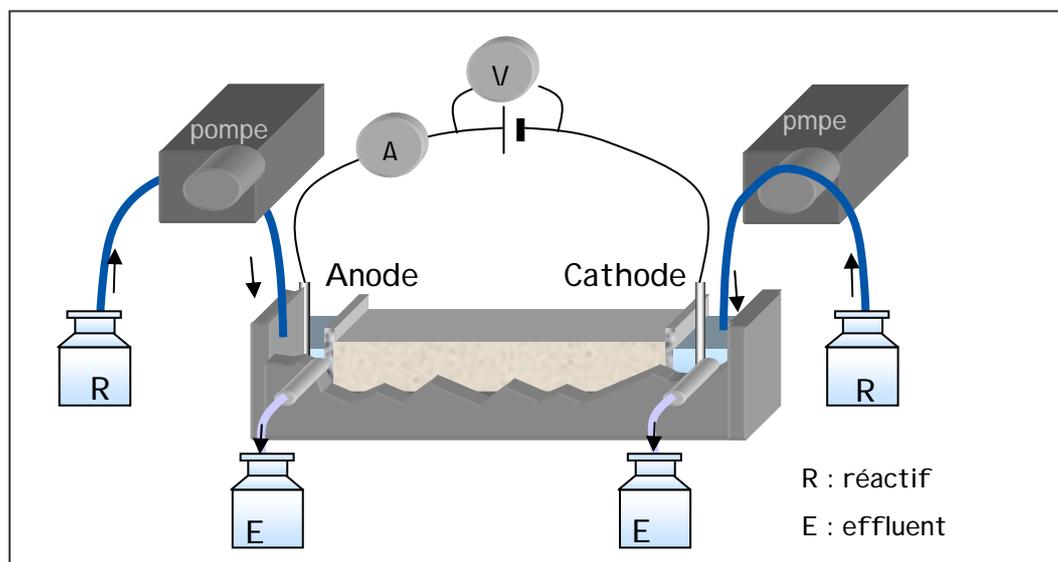


Figure 109: Schéma du montage expérimental

Un suivi régulier est effectué pour contrôler les principaux paramètres, l'intensité, la tension et le pH, sont mesurés dans les compartiments anodique et cathodique ainsi que dans le compartiment central, Les solutions d'anolyte et de catholyte sont prélevées régulièrement. Les volumes sont rigoureusement notés afin de calculer les débits et la quantité de matière extraite. Ces solutions sont ensuite analysées après éthylation au tétraéthylborate de sodium (NaBEt_4) dans un solvant organique (l'isooctane), par GC-MIP-AED.

3.2.3 Résultats préliminaires

Un essai a été pratiqué sous un gradient de tension variant entre 100 et 200 mV par cm. L'analyse des différentes fractions recueillies a été compliquée par la compétition de la migration de quantités importantes de fer ($\geq 0,1\text{g/L}$) qui, dans les conditions de pH du dosage est susceptible de précipiter sous forme d'hydroxyde et de piéger les organoétains. Pour mettre en évidence l'avancement de la décontamination, il a été nécessaire d'effectuer des prélèvements dans le compartiment central. Les profils de concentration observés dans le sens anode vers cathode sont reportés graphiquement en

fonction de la distance normalisée (Figure 110). Les valeurs de concentration obtenues sont comparées aux teneurs initiales.

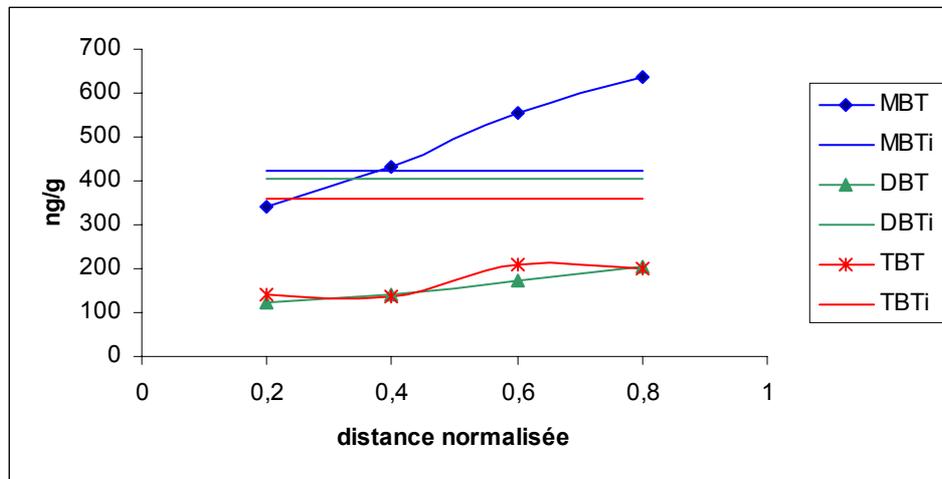


Figure 110: Comparaison des teneurs initiales (MBTi, DBTi, TBTi) avec les profils de concentration des différents organoétains dans le sédiment

Dans ce diagramme, on peut remarquer que la décontamination est en cours en ce qui concerne le DBT et le TBT (de 40 à 70%). Par contre, la teneur en MBT ne diminue que faiblement dans la première partie la cellule et semble s'accumuler ensuite. Il est possible que la spéciation de ce composé soit plus complexe que celles de ces congénères dans ce milieu, présentant simultanément des formes cationiques, anioniques et neutres. Les travaux de Foti et al (2000) ont montré cette possibilité dans le cas du MBT en particulier en présence de chlorure et de sulfate. Un apport par dégradation du TBT et du DBT intervient probablement également.

3.3 Conclusion et perspectives

Les premiers résultats sont assez encourageants car ils mettent en évidence la capacité du montage à extraire le di et le tributylétain de la masse sédimentaire initiale. Toutefois, pour ces composés, il est nécessaire d'optimiser les conditions du transport à la cathode (gradient de tension, concentration et débit en réactif). Le monobutylétain, fort heureusement nettement moins toxique, semble plus difficile à éliminer et il serait nécessaire de préciser les causes de ce phénomène.

La mise en place d'autres pilotes, permettrait de conclure sur la faisabilité technique et économique de ce procédé avant de passer à une phase industrielle.

Chapitre 4: Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés au cours cette thèse ont permis de montrer que les zones intertidales et subtidales de l'intra bassin comprenant les parcs à huîtres, les chenaux secondaires et les herbiers à zostères sont exemptes de toute pollution par les composés organostanniques. Les zones portuaires sont donc les seules zones du bassin à être contaminées par ces composés avec des niveaux de pollution plus ou moins élevés selon les zones portuaires considérées, les ports de plaisance d'Arcachon et de Fontainevieille étant les ports les plus contaminés. La tendance générale de la contamination dans les sédiments portuaires est marquée par une nette prédominance du TBT qui a tendance à persister dans les sédiments, et à se dégrader moins vite que le DBT et le MBT. Des travaux sont actuellement en cours afin de déterminer la constante de dégradation et la demi-vie de chacun de ces composés.

Enfin, si l'on prend en compte les critères géographiques (localisation des ports par rapport à la morphologie du Bassin) et hydrodynamiques (marnage, apports d'eaux douces continentales, etc.) il apparaît que les sédiments se dégradent moins vite dans les ports situés au fond du Bassin (nord/nord-est). C'est le cas notamment du port de Fontainevieille. Ceci pourrait s'expliquer par une dynamique hydraulique et sédimentaire moins forte que dans les ports du sud du Bassin, plus exposés au courants et aux renouvellements des eaux lors des marées.

D'un point de vue géochimique, une corrélation évidente entre la charge en matière organique, le soufre et le taux de particules fines a pu être mise en évidence. En revanche, il ne ressort pas de corrélation très nette entre ces paramètres et les organoétains. En effet, des concentrations élevées en organoétains sont enregistrées à la fois dans des sédiments vaseux riches en matière organique et en composés soufrés et dans des sédiments de sable fin faiblement chargés en matière organique ou en composés soufrés, où ils pourraient alors être contenus dans des fragments détritiques végétaux. Dans les sédiments, les organoétains pourraient donc être soit associés à la matière organique (en raison de la forte capacité d'adsorption des débris organiques et des silts et argiles), soit fortement liés chimiquement à la matière organique.

L'étude géochronologique basée sur la mesure du ^{210}Pb dans les structures sédimentaires non perturbées a permis de déterminer le taux de sédimentation dans les ports d'Arcachon, de La Teste et du Bety, des zones favorables à la sédimentation, ainsi que dans le pré salé de La Barbotière, zone intertidale où le taux de sédimentation est très faible. Elle a également permis de reconstituer l'historique de la contamination par les organoétains depuis le début de leur introduction dans le milieu via les peintures antisalissures.

Par ailleurs, compte tenu des enjeux actuels concernant le devenir des matériaux de dragages contaminés, il semblait tout à fait opportun de trouver une solution adaptée pour remédier au problème de la contamination des sédiments. Les résultats obtenus par la technique de l'électrodécontamination sont assez positifs. Cependant des investigations supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer et d'optimiser la faisabilité de ce procédé, à la fois d'un point de vue technique et d'un point de vue économique avant d'envisager la réalisation d'un pilote au stade industriel. Ces investigations font l'objet d'une thèse qui vient d'être mise en place au LCABIE avec un partenaire industriel.

Enfin, l'étude que nous avons réalisée sur les organoétains a également été faite pour les métaux lourds et les HAP. La compilation des résultats est en cours et fera l'objet de publications prochaines. Les travaux de cette thèse ont donc permis de mettre en place une base de données unique (429 échantillons) sur les sédiments du Bassin d'Arcachon. Cette base de données « 2001 », pourra d'une part, servir de référentiel susceptible de marquer des pollutions ultérieures accidentelles (exemple pollution par le Prestige), et, d'autre part, permettre d'établir des corrélations avec d'autres systèmes lagunaires côtiers.

Références bibliographiques

- Abel P. D.**, 2000. TBT: towards a better way to regulate pollutants. *Sci. Tot. Environ.*, **258** (1-2), 1-4.
- Abalos M.**, Bayona J.M., Compano R., Granados M., Leal C., Prat M.D., 1997. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review. *J Chromatogr A*, **788**, 1-49.
- Adelman, D.**, Hinga, K.R., Pilson M.E.O., 1990. Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1027-1032.
- Aguerre S**, Lespes G, Desauziers V, Potin-Gautier M., 2001. Speciation of organotins in environmental samples by SPME-GC: comparison of four specific detectors: FPD, PFPD, MIP -AES and ICPMS. *J. Anal. Spectrom.*, **16**, 263-269.
- Albanis T. A.**, Lambropoulou D.A, Sakka V.A., Konstantinou I.K., 2002. Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. *Chemosphere*, **48** (5), 475-485.
- Alfonso S.**, 2000. Etude de paléoenvironnements littoraux. Contribution à l'établissement d'une échelle chronostratigraphique à partir des retombées atmosphériques de métaux lourds. *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, N°2287, 242 p.
- Alzieu C**, Heral M, Thibaud Y, Dardignac MJ, Feuillet M., 1982. Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'huître *Crassostrea gigas*. *Rev Trav Inst Peches Marit.*, **45**,101-116.
- Alzieu C**, Heral M., Thibaud Y., Dardignac M.J., Feuillet M., 1986. Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 11, 494-498.
- Alzieu C.**, 1991. Environmental problems caused by TBT in France. Assessment, regulation, prospects. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 7-17.
- Alzieu C.**, Michel P., Tolosa I., Bacci E., Mee L.D., Readman J.W., 1991. Organotin compounds in the Mediterranean: a continuing cause of concern. *Mar Environ Res*, **32**, 261-270.
- Alzieu C.**, Michel P., 1998. L'étain et les organoétains en milieu marin: Biogéochimie et écotoxicologie. *Rapport scientifique et technique de l'IFREMER*, **15**, 1-104.
- Alzieu C.** (Coord.), 1999. Dragages et environnement marin : Etat des connaissances. Ed. Ifremer, 223 p.
- Alzieu C.**, 1999. Gestion des sédiments portuaires. In : dragages et environnement marin. Etat des connaissances. Alzieu C. (coord.) Ed. Ifremer.
- Alzieu C.** (Coord.), 2003. Bioévaluation de la qualité environnementale des sédiments portuaires et des zones d'immersion. Ed. Ifremer, 248 p.
- Alzieu C.** (coord.), 2000. Géodrisk : logiciel d'évaluation des risques liés à l'immersion des déblais de dragages des ports maritimes. Ed. Ifremer, Cédérom.

- Alzieu C.**, 2000. Environmental impact of TBT: the French experience. *Sci. Tot. Environ.*, **258**, 99-102.
- Amouroux D.**, Tessier E., Donard O.F.X., 2000. Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environ. sci. Technol.*, **34**, 988-995.
- Anonyme**, 1990. Les apports en milieux marins. *Equinoxe.*, **32**, 32-27.
- Arambarri I.**, Garcia R., Millan E., 2003. Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. *Chemosphere*, **51**(8), 643-649.
- Auby I.**, 1993. Evolution de la richesse biologique du Bassin d'Arcachon. *Rapport IFREMER/SSA*, n° 91, 5527019.
- Auby I.**, Labourg, 1996. Seasonal dynamics of *Zoostera noltii* Hornem in the Bay of Arcachon (France). *J. Sea Res.*, **35**, 269-277.
- Auby I.**, Maurer D., Masson N., Sautour B., Taris N., Valvason M.L., d'Amico F., Guillard F., Guegen C., Trut G., Cantin P., Pellier C., 2002. Etude de la reproduction de l'huître creuse dans le Bassin d'Arcachon- Année 2001. *Rapport Interne Ifremer*. RST.DEL/02.03/ARCACHON,160 p. + Annexes.
- Bancon-Montigny C.**, 2001. Optimisation d'une technique analytique couplée (GC-PFPD) pour la spéciation des composés organostanniques – Application à leur suivi dans le cycle hydrologique. *Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour*.
- Baraud F.**, 1997a. Approche de la vitesse électrocinétique du transport des ions dans les pores d'un modèle de sol en électrodécontamination. *Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour*, N° 398, 259 p.
- Baraud F.**, Tellier S., Astruc M., 1997b. Ion velocity in soil solution during electrokinetic remediation. *J. of Hazardous Mater.*, **56**, 315-332.
- Baraud F.**, Fourcade M.C., Tellier S., Astruc M., 1997c. Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing. *Intern. J. Environmental Anal. Chem.*, **68**, 105-121.
- Baraud F.**, Tellier S., Astruc M., 1998. Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH. *J. of Hazardous Mater. B*, **64**, 263-281.
- Becker Van Slooten K.**, Merlini L., Stegmüller A-M., de Alencastre F., Tarradellas J., 1994. Organotin contamination of Swiss sewage sludges. *Gas Wasser Abwasser.*, **2**, 104-110.
- Belfroid A. C.**, Purperhart M., Ariese F., 2000. Organotin Levels in Seafood. *Mar. Pollut. Bull.*, **40** (3), 226-232.
- Benoit Ch.**, 2003. Contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon par les organoétains – Synthèse des résultats. Rapport d'activité.
- Bianchi M.**, Marty D., Bertrand J.-C., Caumette P., 1989. Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques, Ed. Masson, Paris.

- Blaber S.J.M.**, 1970. The occurrence of penis-like outgrowth behind the right tentacle in spent females of *Nucella lapillus* L. *Proc. Malac. Soc.Lond.*, **39**, 231-233.
- Blunden S.J.**, Chapman A., 1982. The environmental degradation of organotin compounds – a review. *Environ. Technol. Lett.*, **3**, 267-273.
- Blunden S.J.**, Chapman A., 1986. Organotin compounds in the environment. In: *Organometallic compounds in the environment. Principles and Reactions*; Craig, P.J., ed; Longman, London, 111-159.
- Bonnet C.**, 2000. Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. *Thèse de l'Université de Metz*.
- Bouchet J.M.**, 1968. Etude océanographique des chenaux du Bassin d'Arcachon. *Thèse de doctorat de l'Université de bordeaux 1, N°212*, 306 p.
- Bouchet J.M.**, 1990. Evolution du Bassin d'Arcachon et des conditions de navigation. *Actes Coll. Soc. Hist. Arch. Arcachon*. Oct. 1990, 69-81.
- Boutin R.**, 2000. Dragage et rejets en mer : les produits de type vase. Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 275 p + Annexes.
- Bryan, G.W.**, Gibbs P.E., Hummerstone L.G., Burt G.R., 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England : Evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, **66**, 611-640.
- Bryan G.W.**, Bright D.A., Hummerstone L.G., Burt G.R., 1989. Uptake and transformation of ¹⁴C-labelled tributyltin chloride by the dog-whelk *Nucella lapillus*: Importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.*, **28**, 241-245.
- Bryan G.W.**, Gibbs P.E., 1991. Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: a review. Dans: *Metal ecotoxicology: concepts and applications*. Newman MC, McIntosh AW, eds. Lewis Publisher, Inc. Ann Arbor, Boca Raton, Boston, pp 323-361.
- Bryan G.W.**, Bright D.A., Hummerstone L.G., Burt G.R., 1993. Uptake, tissue distribution and metabolism of ¹⁴C-labelled tributyltin (TBT) in the dog-whelk *Nucella lapillus*. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, **73**, 889- 912.
- Callaway J.C.**, DeLaune R.D., Patrick W.H., 1996. Chernobyl used to determine sediment accretion rates at selected northern European coastal wetlands. *Limnology and oceanography*, **41**(3), 444-450.
- Campy M.**, Meybeck M., 1995. Les sédiments lacustres. In Pourriot .R et Meybeck M. (Eds). *Limnologie générale*, Masson, Paris, Fra. 185-226.
- Carlier-Pinasseau C.**, 1996a. Spéciation des organoétains dans le réseau hydrologique en GC-FPD après éthylation par NaBEt₄. Développement de la méthode analytique. *Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, N° 348*, 164 p.
- Carlier-Pinasseau C.**, Astruc A., Lespes G., Astruc M., 1996b. Detection of butyltin and phenyltin compounds in biological material by gas chromatography – flame photometric detection after ethylation with sodium sodium tetraethylborate. *J. of Chrom. A.*, **750**, 317-325.

Carruesco C., 1989. Génèse et évolution de trois lagunes du littoral atlantique depuis l'holocène : Oualidia – Moulay Bou Salham (Maroc) et Arcachon (France). Tomes 1 et 2. Doctorat d'Etat.

Carson, R. 1989. The sea around us. Oxford university Press. Newyork.

Castaing P., Romana A., 1997. Evolution environnementale des systèmes Arcachon-Gironde. Unité de Recherche Marine N°13. Rapport à mi-parcours, Ifremer – Université de bordeaux 1 – CNRS, 74p.

Ceulemans M., Adams C., 1996. Integrated sample preparation and speciation analysis for the simultaneous determination of methylated species of tin, lead and mercury in water by purge-and-trap injection-capillary gas chromatography-atomic emission spectrometry. *J. of Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 201-206.

Ceulemans M., Lobinski R., Dirx W.M.R., Adams F.C., 1993. Rapid sensitive speciation analysis of butyltin phenyltin compounds in water by capillary gas chromatography atomic emission spectrometry (GC-AED) after in-situ ethylation and in-liner preconcentration. *Fres. J. Anal. Chem.*, 347- 256.

Chamley H., 1988: Les milieux de sédimentation. BRGM éditions, Paris 172 p.

Chapman P.M., 1990. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. *Sci. Total. Environ.* **97/98**, 815-825.

Chapman P.M., Paine M.D., Arthur A.D., Taylor L.A., 1996. A triad study of sediment quality associated with a major, relatively untreated marine sewage discharge *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 47-64.

Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G., Allen H.E., 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. fish. Aquat. Sci.*, **55**, 2212-2243.

Chapman P.M., Wang F., 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20** (1), 3-22.

Champ M.A., Seligman P.F., 1996. An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. In: Organotin – Environmental fate and effects. Champ M.A., Seligman P.F., Eds. Chapman and Hall, London, pp 1-25.

Chau Y.K., Yang F, Maguire R.J., 1996. Improvement of extraction recovery for the monobutyltin species from sediment. *Anal. Chim. Acta.*, **320**, 155-165.

Chau Y.K., Maguire R.J., Brown M., Yang F., Batchelor S.P., Thompson J.A.J., 1997a. Occurrence of butyltin compounds in mussels in Canada. *Applied Organomet. Chem.*, **11**, 903-912.

Chau Y.K., Yang F., 1997b. A novel technique for direct derivatization of ionic organotin and alkyl-lead compounds in sediments: simultaneous determination of organotin and alkyl-lead compounds in sediments by gas chromatography-atomic emission (GC-AED) dual-channel detection. *Applied Organomet. Chem.*, **11**, 851-858.

Chau Y.K., Maguire R.J., Brown M., Yang F., Batchelor S.P., 1997c. Occurrence of organotin compounds in the Canadian aquatic environment five years after regulation of antifouling use tributyltin. *Water Qual. Res. J. Canada*, **32**, 453-521.

- Chau Y.K.**, Yang F., Brown M., 1997d. Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue. *Anal. Chim. Acta*, **338**, 51-55.
- Cheung, K. C.**, M. H. Wong, Yung, Y. K., 2003. Toxicity assessment of sediments containing tributyltin around Hong Kong harbour. *Toxicol. Lett.*, **137**(1-2), 121-131.
- Cleary J.J.**, Stebbing A.R.D., 1985. Organotin and total tin in coastal waters of southwest England. *Mar. Pollut. Bull.*, **16**, 350-355.
- Craig, P. J.**, 1980. The faisability of environmental methylation for tin: an assessment. *Env. Technol. Lett.*, **1**, 225-234.
- Craig, P. J.**, 1982. Environmental Aspects of Organometallic Chemistry. In: *Comprehensive Organometallic Chemistry, the synthesis; reactions and structures of organometallic compounds*; Wilkinson G., Stone G., Abel E., eds.; Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 979 p.
- Craig, P.J.**, Rapsomanikis S., 1985. Methylation of tin and lead in the environment: Oxidative methyl transfer as a model for environmental reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 726-730.
- David F.**, Sandra P., 1992. Analysis of organotin compounds using the HP 5921A atomic emission detector. *Analisis*, **20**, M53.
- Cuignon R.**, 1984. Faciès actuels et evolution holocène du delta de la Leyre (Bassin d'Arcachon) : un exemple de delta fluvio-tidal. *Thèse de 3^{ème} cycle de l'Université de Bordeaux 1, N°2000*, 191p.
- Davies I.M.**, Bailey S.K., Moore D.C. 1987 a. Tributyltin in Scottish Sea Lochs, as indicated by degree of imposex in the dockwhelk, *Nucella lapillus*, L. *Mar. Pollut. Bull.*, **18** (7), 400-404.
- Desauziers V.**, 1991. Dosage du tributylétain dans les sédiments marins, études préliminaires pour l'élaboration d'un matériau de référence international. *Thèse de l'université de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, n°105*, 159 p.
- De Mora S.J.**, Stewart C., Philipps D., 1995. Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sédiment near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.*, **30**, 50-66.
- De Mora S.J.**, Pelletier E., 1997. Environmental tributyltin research : past, present, future. *Environ. Technol.*, **18**, 1169-1177.
- Diez S.**, Abalos M., Bayona L.M., 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Wat. Res.*, **36**, 905-918.
- Di Toro D.M.**, Kavvas C.D., Mathew R., Pasquin P.R., Windfield R.P., 2001. The persistence and availability of metals in aquatic environments. *International council on Metals and Environment (ICME)*, Ottawa, Ontario, Canada.
- Donard O.F.X.**, Weber J.H., 1988. Volatilization of tin as stannane in anoxic environments. *Nature*, **332**, 339-340.
- Donard O.F.X.**, Martin F., 1992. Hyphenated techniques applied to environmental speciation studies. *Trends Anal. Chem.*, **11** (1), 55-59.

Donard, O.F.X., Short F.T., Weber J.H., 1987. Regulation of tin and methyltin compounds by the green alga *Enteromorpha* under simulated estuarine conditions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **44**, 140-145.

Donard O.F.X., Astruc M., 1997. Spéciation des métaux et métalloïdes : mythe ou réalité ? *Analisis Mag.*, **25** (2), 14-17.

Donard O.F.X., Krupp E., Pecheyran C., Amouroux D., Ritsema R., 2000. In Elemental speciation: new approaches for trace elemental analysis. Eds. Caruso J.A., K.L.S., Ackley K.L., 451-500, Elsevier Sciences B.V., Amsterdam.

Donard O.F.X., Lespes G., Amouroux D., Morabito R., 2001. Organotin compounds in the environment: still a most critical issue. In: Trace element speciation for environment, food and health. Cornelis R., Crews H., Donard O.F.X., Ebdon L., Quevauviller P., Eds. Royal Society of Chemistry.

Dowson, P.H., Bubb J.M., Lester J.N., 1993a. Depositional profiles and relationships between organotin compounds in freshwater and estuarine sediment cores. *Environ. Monit. Assess.*, **28**, 145-160.

Ebdon L., Hill S.J., Rivas C., 1998. Organotin compounds in solid waste: a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography. *Trac. Trends Anal. Chem.*, **17**, 277-288.

EPSO, 2003. Environmental Code of Practice. Environmental Sea Port Organisation. Disponible sur : <http://www.espo.be>

Evans J.C., Smith P.J., 1975. Organotin based antifouling systems. *J. Oil Col. Chem. Asso.*, **58**, 160-168.

Evans S.M., Evans P.M., Leksono T., McKinnell P.D., 1995. Tributyltin pollution: a diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, **30**, 14-21.

Evans S.M., Evans P.M., Leksono T., 1996. Widespread recovery of dogwhelks, *Nucella lapillus* (L.), from tributyltin contamination in the North Sea and Clyde Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**, 263-269.

Evans S.M., Nicholson G.J., 2000. The use of imposex to assess tributyltin contamination in coastal waters and open seas. *Sci. Tot. Environ.*, **258**, 73-80.

Fent K., Stegeman J.J., 1993. Effects of tributyltin in vivo on hepatic cytochrome P450 forms in marine fish. *Aquat. Toxicol.*, **24**, 219-240.

Fent K., 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, **26** (1), 1-117.

Féral C., Le Gall S., 1982. Induction expérimentale par un polluant marin, le tributylétain de l'activité neuro endocrine contrôlant la morphogenèse du pénis chez les femelles d'*Ocenebra erinacea*, Mollusque, Prosobranchie gonochorique. *CR Acad Sc Paris*, 295 p, **III**, 627-630.

Féral C., LeGall S., 1983. The influence of a pollutant factor (tributyltin) on the neuroendocrine mechanism responsible for the occurrence of a penis in the females of *Ocenebra erinacea*. In: Molluscan Neuroendocrinology. Lever J., Boer H., eds. North Holland Publishing, Amsterdam, The Netherlands, pp 173-175.

- Förstner U.**, 1987. Sediment-Associated Contaminants – An overview of Scientific Bases for Developing Remedial Options. *Hydrobiologia*, **149**, 221-246.
- Forsyth D.**, Weber D., Barlow L., 1992. The determination of organotin compounds in fruit juices using gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *Appl. Organometal. Chem.*, **6**, 579-585.
- Forsyth D.**, Jay. B., 1997. Organotin leachates in drinking water from chlorinated polyvinylchloride (CPVC) pipes. *Appl. Organometal. Chem.*, **11**, 551-558.
- Foti C.**, Gianguzza A., Piazzese D., Trifiletti G., 2000. Chemical Speciation and Bioavailability, **12** (2), 41-52.
- Géffard O.**, 2001. Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés: évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. *Thèse d'université de Bordeaux 1, N° d'ordre 2437*.
- Gibbs P.E.**, Bryan G.W., 1987. TBT paints and the demise of the dogwhelk *Nucella lapillus*, Gastropoda. *OCEAN'S 87 Conference Proceedings, Organotin Symposium*, **4**, 1482-1487; Halifax, 28 Sept.-1Oct.
- Gibbs P.E.**, Bryan G.W., 1996. TBT induces imposex in the neogastropods. Dans: Tributyltin: case study of an environmental contaminant. de Mora, Ed. *Cambridge Environmental Chemistry Series*, **8**, 212-236.
- Gilmour C.C.**, Capone D.G., 1987. Relationship between Hg methylation and sulphur cycle in estuarine sediments. EOS, Trans. *Amer. Geo. Union*, **68**, 1718.
- Godoi A. F. L.**, Montone R. C., Santiago-Silva M., 2003. Determination of butyltin compounds in surface sediments from the Sao Paulo State coast (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *J Chromatogr A*, **985** (1-2), 205-210.
- Guard H.E.**, Cobet A.B., Coleman W.M., 1981. Methylation of trimethyltin compounds by estuarine sediments. *Sciences*, **213**, 770-771.
- Gui-Bin J.**, Qun-Fang Z., Bin H., 2000. Speciation of organotin compounds, total tin, and major trace elements in poisoned human organs. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2679-2702.
- Hashimoto S.**, Watanabe M., Noda Y., Hayashi T., Kurita Y., Takasu Y., Otsuki A. ,1998. Concentration and distribution of butyltin compounds in a heavy tanker route in the Strait of Malacca and in Tokyo Bay. *Mar. Environ. Res.*, **45** (2), 169-177.
- Haynes D.**, Loong D., 2002. Antifoulant (butyltin and copper) concentrations in sediments from the great barrier reef world heritage area, Australia. *Environ. Pollut.*, **120**, 391-396.
- Hendersen R.S.**, 1986. Effects of organotin antifouling paints leachates on Pearl'Harbour organisms: a site specific flowthrough bioassay. *OCEAN'S 86 Conference proceedings. Organotin Symposium*, **4**, 1226- 1237. Washington, 23-25 septembre.
- His E.**, Robert R., (1980). Action d'un sel organo-métallique, l'acétate de tributyle-étain sur les oeufs et les larves D de *Crassostrea gigas* (Thunberg). CIEM, Com. Mar. 1980/F/27, 6 p

- His E**, Robert R., 1985. Développement des végétales de *Crassostrea gigas* dans le Bassin d'Arcachon. Etudes sur les mortalités larvaires. *Rev. Trav. Pêches Marit.*, **47** (1-2), 63-88.
- Hoch M.**, 2001. Organotin compounds in the environment: an overview. *Appl. Geochem.*, **16**, 719-743.
- Hoch M.**, Schwesig D., 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Appl. Geochem.*, **19**, 323-334.
- Horiguchi T.**, Shiraishi H., Shimizu M., Morita M., 1994. Imposex and organotin compounds in *Thais claviger* and *T. bronni* in Japan. *Journal of Marine Biological Association of UK*, **74**, 651-669.
- Iwata H.**, Tanabe S., Mizuno T., Tatsukawa R., 1995. High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environ. sci. Technol.*, **29**, 2959-2962.
- IFREMER Arcachon** (rapport), 1997. Manaud F., Bouchet J.M., Deltreil J.P., Maurer D., Trut G., Auby I., Dreno J.P., Masson N., Pellier C., L'Yavanc J.. Etude intégrée du Bassin d'Arcachon. DEL/AR/RDN/1997.
- Jouanneau J.M.**, Castaing P., Grousset F., Buat-Menard P, Pedemay P., 1999. Enregistrement sédimentaire et chronologie (¹³⁷Cs) d'une contamination en cadmium dans l'estuaire de la Gironde (France). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes / Earth & Planetary Sciences*, **(329)**, 265-270.
- Kannan K.**, Corsolini S., Focardi F., Tanabe S., Tatsukawa R., 1996. Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna, and shark collected from Italian coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **31**, 19-23.
- Kannan K.**, Falandysz J., 1997a. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the polish coast of the Baltic Sea. *Baseline*, **34**, 203-207.
- Kannan K.**, Senthilkumar K., Logannathan B.G., Takahashi S., Odell D.K., Tanabe S., 1997b. Elevated accumulation of tributyltin and its breakdown products in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) found stranded along the US Atlantic and Gulf coasts. *Environ. sci. Technol.*, **31**, 296-301.
- Kannan K.**, Guruge K.S., Thomas N.J., Tanabe S., Giesy J.P., 1998. Butyltin residues in Southern Sea Otters (*Enhydra lutris nereis*) found dead along California coastal waters. *Environ. sci. Technol.*, **32**, 1169-1175.
- Kannan K.**, Senthilkumar K., Giesy J.P., 1999. Occurrence of butyltin compounds in human blood. *Environ. sci. Technol.*, **33**, 1776-1779.
- Lalère B.**, 1995. Spéciation des composés organostanniques dans l'environnement par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à photométrie de flamme après préparation de l'échantillon sous champ micro-ondes. *Thèse d'université n°1269, Université de Bordeaux I*.
- Landrum P.F.**, Robbins JA., 1990. Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates. In *Sediments : chemistry and toxicity of in-place pollutants*. Eds Baudo. R, Giesy J.P., Muntau H., Lewis publishers, Michigan, **8**, 237-263.

- Langston W.J.**, Burt G.R., Zhou M., 1987. Tin and organotin in water, sediments and benthic organisms of Poole Harbour. *Mar. Pollut. Bull.*, **18**, 634-639.
- Langston W.J.**, Burt G.R., 1991. Bioavailability and effects of sediment-bound TBT in deposit-feeding clams, *Scrobicularia plana*. *Mar. Environ. Chem.*, **32**, 61-78.
- Lapota D.**, Rosenberg D.E., Platter Rieger M.F., Seligman P.F., 1993. Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae exposed to low levels of dibutyltin and tributyltin. *Mar. Biol.*, **115**, 413-435.
- Laplana R.**, Billy F., Beuffe H., Fleuranceau F., 1993. Localisation, quantification et dynamique des apports de nutriments au Bassin d'Arcachon. Cemagref de Bordeaux, Etude 66.
- Lascourrèges-Berdeü JF.**, 1996. Rôle des sulfactobactéries dans la remobilisation et la transformation des métaux et des composés organostanniques (butylétains et phénylétains) stockés dans les sédiments lagunaires. *Thèse Université de Bordeaux 1, N° d'ordre 1530*.
- Laughlin R.B.**, French W., Guard H.E., 1986b. Accumulation of bis(tributyltin) oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 884-890.
- Laughlin R.B.**, Guard H.E., Coleman W.N., 1986a. Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water partition coefficient. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 201-204.
- Laughlin R.B.**, French W., 1988. Concentration dependence of bis(tributyltin) oxide accumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 1021-1026.
- Law R.J.**, Waldock M.J., Allchin C.R., Lasler R.E., Bailey K.J., 1994. Contaminants in sea water around England and Wales: results from monitoring surveys: 1990-1992. *Mar. Pollut. Bull.*, **28**, 650-668.
- Lee R.F.**, 1986. Metabolism of bis tributyltin oxide by estuarine animals. *OCEAN'S 86 Conference Proceedings. Organotin Symposium*, **4**, 1182-1188, Washington, 23-25 Sept.
- Lee R.F.**, Valkirs A.O., Seligman P.F., 1989. Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1515-1518.
- Leguille F.**, 1992. Etude fondamentale du comportement du tributylétain dans un système eau-sédiment. *Thèse de l'Université de Bordeaux 1. N° d'ordre 120*.
- Libes S.M.**, 1992. An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley & Sons, Ltd, USA 734p.
- Liu Y.**, Lopez-Avila V., Alcaraz M., 1993. Determination of organotin compounds in environmental sample by supercritical fluid extraction and gas chromatography with atomic emission detection. *J. High Resol. Chromato.*, **16**, 106-112.
- Liu Y.**, Lopez-Avila V., Alcaraz M., 1994. Off-line complexation/supercritical fluid extraction and gas chromatography with atomic emission for the determination and speciation of organotin compounds in soils and sediments. *Anal. Chem.*, **66**, 37-88.
- Lobinski R.**, Adams F.C., 1992a. Ultratrace speciation analysis of organolead in water by gas chromatography with atomic emission spectroscopy after in-liner preconcentration. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 79-87.

Lobinski R., Dirx W., Ceulemans M., Adams F.C., 1992b. Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental sample by gas chromatography helium microwave induced plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **64**, 159-165.

Lobinski R., Adams F.C., 1993. Recent advances in speciation analysis by capillary gas chromatography- microwave-induced plasma and atomic emission spectroscopy. *Trends Anal. Chem.*, **12**, 2-8.

Lobinski R., 1994. Gas chromatography with element selective detection in speciation analysis. Status and future prospects. *Analisis*, **22**, 37-48.

Looser P.W., Bertschi S., Fent K., 1998. Bioconcentration and bioavailability of organotin compounds: influence of pH and humic substances. *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 601-611.

Matakite Maata, Kanayathu Koshy. A study on tributyltin contamination of marine sediments in the major ports of Fiji. Department of Chemistry, School of Pure and Applied Sciences, The University of the South Pacific, Suva, Fiji. Disponible sur : <http://www.usp.ac.fj/spjns/volume19/maata.pdf>

Maguire R.J., Chau Y.K., Bengert G.A., Hale E.J., Wong P.T.S., Kramer O., 1982. Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 698-702.

Maguire R.J., 1984. Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 291-294.

Maguire R.J., 1987. Review: environmental aspects of tributyltin. *Appl. Organomet. Chem.*, **1**, 475-498.

Maguire R.J., 1991. Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds. *Water Pollut. Res. J. Can.*, **26**, 243-360.

Maguire R.J., 2000. Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin in aquatic environments in relation to Canada's toxic substances management policy. *Water Res J Canada*, **35** (4), 633-679.

Manaud F., Bouchet J.M., Deltreil J.P., Maurer D., Trut G., Auby I., Dreno J.P., L'Yavanc J., Masson N., Pelletier C., 1997. Etude intégrée du Bassin d'Arcachon, Physique, IFREMER.

Martin J.M, Meybeck M., Salvadori F., Thomas A., 1976. Pollution chimique des estuaries: Etat actuel des connaissances. C.N.E.X.O., série Rapports Scientifiques et Techniques, **22**, 287p.

Matthiessen P., Thain J.E., 1989. A method for studying the impact of polluted marine sediments on intertidal colonising organisms; tests with diesel-bas and drilling mud and tributyltin antifouling paint. *Hydrobiol.*, **188/189**, 477-485.

Matthiessen P., Gibbs P.E., 1998. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 37-43.

Mauvais J.L., 1988. La qualité des eaux côtières...de quoi s'agit-il ? Comment lutter contre la pollution. *Equinoxe*, **23**, 4-7.

- McCarthy J.F.**, Shugart L.R., 1990. Biomarkers of environmental contamination. Lewis publishers, Boca Raton, Florida, USA, pp 3-14.
- Mensink B.P.**, Boon J.P., Ten Hallers-Tjabbes C.C., Van Hattum B., Koeman J.H., 1997. Bioaccumulation of organotin compounds and imposex occurrence in a marine food chain (Eastern Scheldt, The Netherlands). *Environ. Technol.*, **18** (12), 1235-1244.
- Michel P.**, Averty B., 1991. TBT analysis in seawater by GC-FPD after direct aqueous-phase ethylation using sodium tetraethylborate. *Applied Organomet. Chem.*, **5**, 393-397.
- Michel P.**, Averty B., 1996. Bilan 1992 de la contamination des côtes françaises par les composés organostanniques. Rapport interne IFREMER, DEL/96.06/Nantes, 12p.
- Michel P.**, Averty B., 1999a. Contamination of French coastal waters by organotin compounds: 1997 update. *Mar. Pollut. Bull.*, **38** (4), 268-275.
- Michel P.**, Averty B., 1999b. Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the editnorthwestern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2524-2528.
- Michel P.**, Averty B., Andral B., Chiffolleau J.F., Galgani F., 2001. Tributyltin along the coasts of Corsica (Western Mediterranean): A persistent problem. *Mar. Pollut. Bull.*, **42**, 1128-1132.
- More D.R.J.**, Noble D.G., Walker S.L., Trotter D.M., Wong M.P., Pierce R.C., 1992. Recommendations pour la qualité de l'eau au Canada : organoétains. Direction générale des sciences et de l'évaluation des écosystèmes – Direction de la santé des écosystèmes, Etude n°191, 1-151.
- Negri A. P.**, Hales L. T., Battershill C., Wolff C., Webster N. S., 2004. TBT contamination identified in Antarctic marine sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **48**(11-12), 1142-1144.
- Oberdörster E.**, McClellan-Green P., 2002. Mechanisms of imposex induction in the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*: TBT as a neurotoxin and aromatase inhibitor. *Mar. Environ. Res.*, **54** (3-5): 715-718
- Pedreras R.**, 2000. Quantification et modélisation du transport éolien au niveau des zones côtières - Application au littoral girondin. Thèse de l'Université de Bordeaux 1. N° d'ordre 2312.
- Power E.A.**, **Chapman P.M.**, 1992. Assessing sediment quality. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA. 1-18.
- Programme TERRA**, 2000. Etude des traitements existants et des solutions alternatives pour le dragage des ports du bassin d'Arcachon. Phase 1- Besoins en dragages des ports départementaux du sud bassin et étude de la composition et la contamination des sédiments (Document provisoire). TERRA-CONCERCOST – CONSEIL GENERAL DE LA GIRONDE.
- Quevauvillier P.**, Donard O.F.X., 1990. Variability of butyltin determination in water and sediment samples from European coastal environments. *Applied Organomet. Chem.*, **4**, 353-367.
- Quevauvillier P.**, Donard O.F.X., Etcheber H., 1994. Butyltin distribution in a sediment core from the Arcachon harbour (France). *Environ. Pollut.*, **84**, 89-92.

- Radakovitch O.**, 1995. Etude du transfert et de la déposition du matériel particulaire par le ^{210}Po et le ^{210}Pb . Application aux marges continentales du Golfe de Gascogne (NE Atlantique) et du Golfe du Lyon (NW Méditerranée). Thèse de l'Université de Perpignan.
- Radakovitch O.**, Charmasson S., Arnaud M., Bouisset P., 1999. ^{210}Pb and caesium accumulation in the Rhône Delta sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **48**, 77-92.
- Ramade F.**, 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, FRA. 785p.
- Randall L.**, Weber J.H., 1986. Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Sci. Tot. Environ.*, **57**, 191-203.
- Rapsomanikis S.**, Weber J.H., 1985. Environmental implications of methylation of tin II and methyltin IV ions in the presence of manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, 352-356.
- Ritz D.A.**, Swain R., Elliot N.G., 1982. Use of the mussel *Mytilus edulis planulatus* (Lamarck) in monitoring heavy metal levels in seawater. *Australian J. Mar. Freshwater Res.*, **33**, 491-506.
- R.N.O.** 1995. Surveillance du milieu marin. Ministère de l'Environnement, 32p.
- Robinson S.**, Volosin J., Heithly J., Cardwell R., 1999. Comment on: butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the polish coast of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **38**, 57-61.
- Ridley W.P.**, Dizikes L.J., Wood J.M., 1977. Biomethylation of toxic elements in the environment. *Science*, **197**, 329-332.
- Rüdel H.**, 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **56**. 180-189.
- Ruiz J.M.**, Bryan G.W., Gibbs P.E., 1994. Bioassaying the toxicity of tributyltin-(TBT)-polluted sediment to spat of the bivalve *Scrobicularia plana*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **113**, 119-130.
- Ruiz J.M.**, Bachelet G, Caumette P, Donard OFX. 1996. Three decades of tributyltin in the coastal environment with emphasis on Arcachon Bay, France. *Environ Pollut*, **93**, 2, 195-203.
- Ruiz J.M.**, Szpunar J., Donard O.F.X., 1997. Butyltins in sediments and deposit-feeding bivalves *Scrobicularia plana* from Arcachon Bay, France. *Sci. Tot. Environ.*, **198**, 225-231.
- Sadiki A.L.**, Williams D.T., 1999. A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere*, **38** (7), 1541-1548.
- Salinères J.B.**, 1972. Contribution à l'étude géochimique du Bassin d'arcachon. Thèse de 3^{ème} cycle de l'université de Bordeaux 1, N°942.
- Salomon J.C.**, Breton M., 1995. L'hydrodynamique par la modélisation mathématique. Rapport provisoire Ifremer/DEL/HS, 23 p.

- Santschi P.M.**, Guo.L., Means J.C., Ravichandran M., 1999. Natural organic matter binding of trace metals and trace organic contaminants in estuaries. In Bianchi T.S, Pennock J.R. et Twilley R.R. (Eds). Biochemistry of gulf of Mexico Estuaries. John Wiley & Sons, Ltd, USA, 347-380.
- Sarradin P.M.**, Astruc A., Desauziers V., Pinel R., Astruc M., 1991. Butyltin pollution in surface sediments of Arcachon Bay after 10 years of restricted use of TBT based paints. *Environ. Technol.*, **12**, 537- 543.
- Sarradin P.M.**, 1993. Répartition et évolution du tributylétain dans les sédiments marins. *Thèse de l'université de Pau et des Pays de l'Adour*.
- Sarradin P.M.**, Astruc A., Sabrier R., Astruc M., 1994. Survey of butyltin compounds in Arcachon Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **28** (10), 621-628.
- Schmitt V.**, 1997. Dosage rapide des composés organostanniques par chromatographie multicapillaire en phase gazeuse après préparation de l'échantillon sous champ micro-ondes. *Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° d'ordre 1835*.
- Seligman P.F.**, Grovhoug J.G., Richter K.E., 1986. Measurements of butyltins in San Diego Bay, CA: a monitoring strategy. *OCEAN'S 86 Conference Proceedings, Organotin Symposium*, **4**, 1189-1194, Washington, 23-25 Sept.
- Smith B.S.**, 1981. Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus*. *J. Appl. Toxicol.*, **1** (3), 141-144.
- Sogreha**, 2002. Amélioration de l'hydraulique du Bassin d'Arcachon. Dossier d'Enquête publique, N°711105-R6.
- Soriano-Sierra E.J.**, 1992. Etude écologique des marais sales du Bassin d'arcachon. *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, 256 p
- Ståb J.A.**, Traas T.P., Stroomberg G., Van Kesteren J., Leonards P., Van Hattum B., Brinckman U.A.T., Cofino W.P., 1996. Determination of organotin compounds in the foodweb of a shallow freshwater lake in the Netherlands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **31**, 319-328.
- Ståb J.A.**, Cofino W.P., Van Hattum B., Brinckman U.A.T., 1993. Comparison of GC/MSD and GC/AED for the determination of organotin compounds in the environment. *Fres. J. Anal. Chem.*, **347**, 247-255.
- Ståb J.A.**, Brinckman U.A.T., Cofino W.P., 1994a. Assessment of transport routes of triphenyltin used in potato culture in the Netherlands. *Anal. Chim. Acta.*, **286**, 335-431.
- Ståb J.A.**, Brinckman UAT, Cofino WP. 1994b. Validation of the analysis of organotin compounds in biological tissues using alkylation and gas chromatography. *Appl Organomet Chem*, **8**, 577-585.
- Ståb J.A.**, Frenay M., Frericks I.L., Brinckman U.A.T., Cofino W.P., 1995. Survey of nine organotin compounds in the Netherlands using zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) as biomonitor. *Anal. Chim. Acta.* **31**, 319-328.

- Stang P.M.**, Seligman P.F., 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. *Proc. Organotin Symposium, Oceans' 86 Conference, Washington D.C., September 28-25*, **4**, 1256-1261.
- Stang P.M.**, Lee R.F., Seligman P.F., 1992. Evidence for rapid, non biological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine-grained sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1383-1387.
- Stewart C.**, De Mora S.J., 1990. A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment. *Environ. Technol.*, **11**, 565-570.
- Strand J.**, Jacobsen J. A., Pedersen B., Granmo A., 2003. Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. *Environ. Pollut.*, **124** (1), 7-15.
- Suzuki T.**, Yamamoto I., Yamada H., Kaniwa N., Kondo K., Murayama M., 1998. Accumulation, metabolism and depuration of organotin compounds in the marine mussels *Mytilus graynus* and *Mytilus edulis* under natural conditions. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 304-313.
- Suzuki T.**, Kondo K., Uchiyama M., Murayama M., 1999. Chemical species of organotin compounds in sediment at a marina. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3886-3894.
- Szpunar-Lobinski J.**, Witte C., Lobinski R., Adams F.C., 1995. Separation techniques in speciation analysis of organometallic species. *Fres. J. Anal. Chem.*, 351- 361.
- Szpunar J.**, Ceulemans M, Schmitt VO, Adams FC, Lobinski R. 1996a. Microwave accelerated speciation analysis for butyltin compounds in sediments and biomaterials by large volume injection capillary gas chromatography quartz furnace atomic absorption soectrometry. *Anal Chim Acta*, 332-225.
- Szpunar J.**, Schmitt V., Monod J.L., Lobinski R., 1996b. Rapid speciation of butyltin compounds in sediments and biomaterials by gas chromatography with microwave-induced plasma and atomic emission spectrometry after microwave-assisted leaching/digestion. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 193-199.
- Takahashi S.**, Mukai S., Tanabe S., Sakayama K., Miyazaki T., Masuno H., 1999a. Butyltin residues in livers of human and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environ. Sci. Technol.*, **106**, 213-218.
- Takahashi S.**, Tanabe S., Takeuchi I., Miyazaki N., 1999b. Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 50-61.
- Tanabe S.**, Prudente M., Mizuno T., Hasegawa J., Iwata H., Miyazaki N., 1998. Butyltin contamination in marine mammals from north Pacific and Asian coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 193-198.
- Tanabe S.**, 1999. Butyltin Contamination in Marine Mammals - A Review. *Mar. Pollut. Bull.*, **39** (1-12), 62-72.
- Tao H.**, Rajendran R.B., Quetel C., Nakazato T., Tominaga H., Miyazaki A., 1999. Tin speciation in the femtogram range in open ocean seawater by gas chromatography / inductively coupled plasma mass spectrometry using a shield torch at normal plasma conditions. *Ana.l Chem.*, **71**, 4208-4215.

- Ten Hallers-Tjabbes C.C.**, Kemp J.J., Boon J.P., 1994. Imposex in whelks (*Buccinum undatum*) from the open North Sea: relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.*, **28**, 311-313.
- Ten Hallers-Tjabbes C.C.**, Everaarts J.M., Mensink B.P., Boon J.P., 1996. The decline of the North Sea whelk (*Buccinum undatum* L.) between 1970 and 1990: a natural or a human-induced event? *Mar. Ecol.*, **17**, (1-3), 333-343.
- Thain J.E.**, Waldock M.J., 1983. The effect of suspended sediment and bis, tributyltin oxide on the growth of *Crassostrea gigas spat.* ICES, CM 10.
- Thain J.E.**, Waldock M.J., 1986. The impact of tributyltin, TBT antifouling paints on molluscan fisheries; *Wat. Sci. Technol.*, **18**, 193-202.
- Thayer J.S.**, 1983. The reaction of methylcobalamin with group IV dioxides. *IVth conference on organometallic and coordination chemistry of Ge, Sn and Pb.* Montreal. 12p.
- Thayer J.S.**, 1984. Organometallic compounds and living organisms. Academic Press. Orlando, Fla., 273p.
- Ueno D.**, Inoue S., Takahashi S., Ikeda K., Tanaka, H., Subramanian, A. N., Fillmann, G., Lam, P. K. S., Zheng, J., Muchtar, M., 2004. Global pollution monitoring of butyltin compounds using skipjack tuna as a bioindicator. *Environ. Pollut.*, **127**(1), 1-12.
- Ulanga D.**, 1992. Bilan des dragages et dépôts de sédiments dans le Bassin d'Arcachon. Ifremer, Adercave.
- UT2A**, 1999. Détermination des teneurs en composés organostanniques et en métaux lourds dans les sédiments du Bassin d'Arcachon. *Rapport d'Analyses.*
- Valkirs A.O.**, Davidson B.M., Seligman P.F., 1987. Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long term exposure to tributyltin. *Chemosphere*, **16**, 1, 201-220.
- Vos, J.G.**, Dybing, E., Greim, H.A., Ladefoged, O., Lambre, C., Tarazona, J.V., Brandt, I. Vethaak, A.D., 2000. Health effects of endocrine-disrupting chemicals on wildlife, with special reference to the European situation. *Crit. Rev. Toxicol.*, **30**, 71-133.
- Voulvoulis, N.**, Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 1999b. Analytical methods for the determination of 9 antifouling paint booster biocides in estuarine water samples. *Chemosphere*, **38**, 3505-3516.
- Voulvoulis N.**, Scrimshaw M. D., Lester J.N., 2000. Occurrence of Four Biocides Utilized in Antifouling Paints, as Alternatives to Organotin Compounds, in Waters and Sediments of a Commercial Estuary in the UK. *Mar. Pollut. Bull.*, **40**, 938-946.
- Wade T.L.**, Sweet S.T., Quinn J.G., Cairns R.W., King J.W., 2004. Tributyltin in environmental samples from the former derecktor shipyard, Coddington Cove, Newport RI. *Environ. Pollut.* **129** (2), 315-320.
- Waldock M.J.**, Miller D., 1983. The determination of total and tributyl tin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity. ICES CM, **12**.

Weber J.H., 1999. Volatile hydride and methyl compounds of selected elements formed in the marine environment. *Mar. Chem.*, **65**, 67-75.

Weidenhaupt A., Arnold C., Muller S.R., Haderlein S.B., Schwarzenbach R.P., 1997. Sorption of Organotin biocides to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2603-2609.

Wen X., Allen H.E., 1999. Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *Sci. Tot. Environ.* **227**, 101-108.

WHO, 1999. Concise International Chemical Assessment Document (IPCS-Report). N°14. Tributyltin Oxide. World Health Organization, Geneva.

Wong P.T.S., Chau Y.K., Kramar O. Bengert G.A., 1982. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* , **39**, 483- 488.

Yozenawa Y., Fukui M., Yoshida T., Ochi A., Tanaka T., Noguti Y., Kowata T., Sato Y., Masunaga S., Urushigawa Y., 1994. Degradation of tri-n-butyltin in Ise bay sediment. *Chemosphere*, **29**, 1349-1356

Sites WEB

<http://www.portofantwerp.be/tbtclean/>

<http://www.ifremer.fr>

<http://www.epso.be>

<http://www.epoc.u-bordeaux.fr>

<http://www.usp.ac.fj/spjns/volume19/maata.pdf>

Communications et Publications

Participation à des manifestations nationales

- « *Bilan de la Contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon par les composés organostanniques. Perspective de Gestion des vases de dragage* », Ch. Benoit, P. Capdeville, C. Carruesco, O. Donard ; Journée de l'étudiant, L.O.B. Arcachon, Mars 2002, Présentation orale du travail de thèse.

- « *Décontamination des vases portuaires par électromigration* », Ch. Benoit, P. Capdeville, S. Tellier, C. Carruesco, O. Donard ; Journée du Pôle Environnement Aquitain, Pau, Mai 2002, Présentation orale.

- Participation aux 6^{ème} Doctoriales d'Aquitaine, La Hume, septembre 2002, poster sur le travail de thèse.

- « *Bilan de la contamination des sédiments du Bassin d'Arcachon par les composés organiques de l'étain .Perspectives de gestion des vases de dragage* », Ch. Benoit, P. Capdeville, S. Tellier, C. Carruesco, O. Donard ; Salon Pollutec, Lyon, novembre 2002 ; Poster.

« *Chronologie et évolution de la contamination anthropique par les composés organostanniques et les métaux lourds dans un environnement lagunaire : exemple du Bassin d'Arcachon* », Association Française de Sédimentologie, septembre 2003, Bordeaux ; Poster.

Participation à des manifestations internationales

- « *Organotin compounds monitoring for an environmental impact assessment case study: the dredging project of the Arcachon Bay* », Ch. Benoit, P. Capdeville, C. Carruesco, S. Tellier, O.F.X. Donard ; 8^{ème} Colloque International d'Océanographie du Golfe de Gascogne, Gijon, Avril 2002, Poster.

- « *The dredging project of the Arcachon Bay : Organotin compounds monitoring for an environmental impact assessment* », Ch. Benoit, P. Capdeville, S. Tellier, C. Carruesco O.F.X. Donard ; International Symposium on the Environment and Analytical Chemistry (ISEAC 32), Plymouth, Juin 2002.

- « *Preliminary results on organotin compounds monitoring in marine sediments and decontamination by an electromigration process : A case study in the Arcachon Bay (SW France)* », Ch. Benoit, P. Capdeville, S. Tellier, C. Carruesco, O.F.X. Donard ; 4th Mediterranean Bassin Conference on Analytical Chemistry, Portoroz (Slovénie), Poster.

- « *Organotin and heavy metals biogeochemistry in sediments of the Arcachon Bay* », Ch. Benoit, P. Capdeville, C. Carruesco, T. Church, D. Amouroux, O.F.X. Donard, 5th International Symposium on Speciation of Elements in Biological, Environmental and Toxicological Sciences, Almuñécar, (Granada, Spain), septembre 2003 ; Oral.

« *Sediments: sink or source for TBT?* », Ch. Benoit, E. Tessier, S. Tellier, C. Carruesco, D. Amouroux, O.F.X. Donard, 6th International Conference on Environmental and Biological Aspects of Main-group Organometals (ICEBAMO), Pau, décembre 2003; Oral.

Publications en préparations

« *Organotin and heavy metals biochemistry in sediment cores from Arcachon harbour (France)* », Ch. Benoit, P. Capdeville, C. Carruesco, G. Blanc, O.F.X. Donard

« *TBT decontamination in harbour sediments using electromigration process* », Ch. Benoit, S. Tellier, O.F.X. Donard

Communications et publications

« *Rapid clean-up method for the determination of Sn compounds by GC/PFPD* », Ch. Benoit, A. Castetbon, O.F.X. Donard

« *Recording and organotin fate in sediments : Case study of Arcachon Bay* », Ch. Benoit, J.M.J. Jouanneau, C. Carruesco, D. Amouroux, T. Church O.F.X. Donard.